

**Untersuchungen zur chemischen Modifizierung von Zellstoff
zur Verminderung der Verhornungsneigung sowie zu den
sich daraus ergebenden papiertechnologischen Eigenschaften**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Johann Weigert

aus Tschinadiewo

Berichterstatter:	Prof. Dr. phil. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Tag der Einreichung:	23. Mai 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	18. Oktober 1999

Darmstadt 1999

D17

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie im Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe innerhalb des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Juni 1996 bis Mai 1999 durchgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die Ermöglichung und vortreffliche Unterstützung dieser Arbeit sowie für die immerwährende Diskussionsbereitschaft meinen herzlichen Dank aussprechen.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. Schempp für seine wertvollen Ratschläge und seine große Hilfsbereitschaft bedanken.

Des weiteren danke ich Herrn Frank Trietsch für die Anfertigung einiger für die Durchführung der Arbeit wichtiger Analysen und für die fachkundigen Hinweise.

Allen Mitarbeitern danke ich für die angenehme und gesellige Atmosphäre in unserem Arbeitskreis sowie für die vielen Diskussionen, Hilfeleistungen und anderen Aktivitäten, die teilweise von großem Nutzen für meine Arbeit waren.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern des Instituts für Papierfabrikation für ihre Hilfsbereitschaft, ihre Geduld und die Unterstützung in allen fachlichen Fragen.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Viktoria, die mir sehr viel Geduld und Verständnis entgegengebracht hat.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORETISCHER TEIL	3
2.1	DER ALLGEMEINE AUFBAU VON ZELLSTOFF-FASERN	3
2.1.1	ZUSAMMENSETZUNG DES HOLZES	3
2.1.1.1	Cellulose	3
2.1.1.2	Polyosen	5
2.1.1.3	Lignin	6
2.1.2	STRUKTUR DER ZELLWAND	7
2.2	PAPIERHERSTELLUNG	11
2.2.1	ZUSAMMENHANG ZWISCHEN WASSERADSORPTION, QUELLUNG UND FASERFLEXIBILITÄT	12
2.3	DIE EIGENSCHAFTSÄNDERUNGEN VON ZELLSTOFF DURCH TROCKNUNG	12
2.4	POSTULIERTE MECHANISMEN ZUM FESTIGKEITSVERLUST VON PAPIEREN AUS REZYKLIERTEN FASERSTOFFEN	15
2.4.1	IRREVERSIBLE SCHLIEßUNG VON POREN	16
2.4.2	SELBSTVERNETZUNG	19
2.4.3	VERÄNDERUNG DER KRISTALLINITÄT	20
2.4.4	DER EINFLUß DER POLYOSEN	20
2.4.5	EINFLUß DER CARBOXYLGRUPPEN	22
2.4.6	INAKTIVIERUNG DER FASEROBERFLÄCHE	22
2.4.7	VERÄNDERUNGEN DER WASSERSTRUKTUR DURCH FASER-FASER- WECHSELWIRKUNGEN	23
2.4.8	ZUSAMMENFASSUNG	27
2.5	METHODEN ZUR VERRINGERUNG DES VERHORNUNGSEFFEKTS	28
2.5.1	FASERLÄNGEN-FRAKTIONIERUNG DES ZELLSTOFFS	28
2.5.2	BEHANDLUNG DER ZELLSTOFFE MIT AMINEN ODER ALKALI	28

2.5.3	ZUSATZ VON WEICHMACHENDEN CHEMIKALIEN VOR DER TROCKNUNG	29
2.5.4	LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH VOR DER TROCKNUNG	29
2.5.5	VERSTÄRKTE MAHLUNG DER VERHORNTEN ZELLSTOFFE	29
2.5.6	ALTERNATIVE METHODEN ZUR VERRINGERUNG DER VERHORNUNGSNEIGUNG	30
2.5.6.1	Chemische Modifizierung von Zellstoff	30
3	DERIVATISIERUNG DER ZELLSTOFFE	32
3.1	RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DIE CHEMISCHE MODIFIZIERUNG	32
3.2	MÖGLICHE CHEMISCHE MODIFIZIERUNGSREAKTIONEN	33
3.2.1	GEWÄHLTE MODIFIZIERUNGSWEGE	35
3.3	MICHAELANALOGUE UMSETZUNGEN VON ZELLSTOFF MIT ACRYLAMIDDERIVATEN	37
3.3.1	UMSETZUNG VON ZELLSTOFF MIT ACRYLAMID	38
3.3.1.1	Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Derivatisierung mit Acrylamid	39
3.3.1.2	Einfluß der eingesetzten NaOH-Konzentration und der Zugabemenge an Acrylamid	40
3.3.2	UMSETZUNGEN VON ZELLSTOFF MIT HYDROXYMETHYLACRYLAMID	41
3.3.2.1	Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion	42
3.3.3	UMSETZUNGEN VON ZELLSTOFF MIT DIMETHYLACRYLAMID	42
3.3.3.1	Einfluß der eingesetzten NaOH-Konzentration und der Zugabemenge an Dimethylacrylamid	42
3.3.4	ZUSAMMENFASSUNG	43
3.4	UMSETZUNGEN VON ZELLSTOFF MIT N-(2-CHLORALKYL)-AMIN-DERIVATEN	44
3.4.1	MÖGLICHE REAKTIONEN IM SYSTEM	44
3.4.1.1	Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Derivatisierung mit 2-Chlorethyl- diethylammoniumchlorid	46
3.4.1.2	Einfluß der eingesetzten NaOH-Konzentration und der Zugabemenge an 2- Chlorethyl-diethylammoniumchlorid	46
3.4.1.3	Umsetzungen mit 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid	48
3.4.2	ADSORBIERBARE ORGANISCH GEBUNDENE HALOGENE (AOX) IM REAKTIONSABWASSER	50

4	<u>UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHORNUNGSVERHALTEN</u>	
	<u>DER MODIFIZIERTEN ZELLSTOFFE</u>	52
4.1	METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES VERHORNUNGSGRADES	52
4.2	AUSWAHL DER TROCKNUNGSBEDINGUNGEN	54
4.3	EINFLUß DER TROCKNUNGSBEDINGUNGEN UND DER	
	DERIVATISIERUNGSPARAMETER AUF DEN WRV-WERT	56
4.3.1	MIT ACRYLAMID DERIVATISIERTE ZELLSTOFFE	57
4.3.2	MIT HYDROXYMETHYLACRYLAMID DERIVATISIERTE ZELLSTOFFE	61
4.3.3	MIT DIMETHYLACRYLAMID DERIVATISIERTE ZELLSTOFFE	62
4.3.4	MIT 2-CHLORETHYLDIETHYLAMMONIUMCHLORID DERIVATISIERTE ZELLSTOFFE	64
4.3.5	RESÜMEE DER BESTIMMUNG DES WASSERRÜCKHALTEVERMÖGENS DERIVATISierter ZELLSTOFFE	68
4.4	VERSUCHE ZUR RÜCKGÄNGIGMACHUNG DER VERHORNUNG	71
5	<u>UNTERSUCHUNGEN ZU DEN PAPIERTECHNOLOGISCHEN</u>	
	<u>EIGENSCHAFTEN DER ZELLSTOFFE</u>	75
5.1	MAHLBARKEIT DER ZELLSTOFFE	75
5.2	EINFLUß DER MODIFIZIERUNG AUF DIE ROHDICHTE VON LABORBLÄTTERN	82
5.3	ÄNDERUNG DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN	84
5.3.1	ÜBER MICHAELANOLOGE DERIVATISIERUNG MODIFIZIERTE ZELLSTOFFE	84
5.3.1.1	Reißlänge und Berstdruck	84
5.3.1.2	Doppelfalzzahl und Weiterreißarbeit	87
5.3.2	MIT 2-CHLORETHYLDIETHYLAMMONIUMCHLORID DERIVATISIERTE ZELLSTOFFE	89
5.4	ÄNDERUNG DER OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN	91
6	<u>UNTERSUCHUNGEN ZU DEN RECYCLING-</u>	
	<u>EIGENSCHAFTEN DER ZELLSTOFFE</u>	93
6.1	ÄNDERUNG DES WASSERRÜCKHALTEVERMÖGENS	94

6.2	ÄNDERUNG DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN	94
6.3	ÜBERBLICK ÜBER DIE ÄNDERUNGEN DER WICHTIGSTEN PAPIERTECHNOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN	98
7	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	100
<hr/>		
7.1	EINFLUß DER DERIVATISIERUNG AUF DIE NULLREIBLÄNGE	100
7.2	EINFLUß DER DERIVATISIERUNG AUF DIE RELATIVE BINDUNGSFLÄCHE (R.B.A.)	106
7.2.1	BESTIMMUNG DES STREUKOEFFIZIENTEN S_0	107
7.2.2	RELATIVE BINDUNGSFLÄCHE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ART DER MODIFIZIERUNG	112
7.3	EINFLUß DER DERIVATISIERUNG UND MAHLUNG AUF DIE FASERLÄNGENVERTEILUNG	116
7.4	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	118
7.5	EINFLUß DER DERIVATISIERUNG AUF WEIßGRAD UND OPAZITÄT	119
8	EXPERIMENTELLER TEIL	122
<hr/>		
8.1	VERWENDETE SUBSTANZEN	122
8.2	DERIVATISIERUNG	123
8.2.1	DURCHFÜHRUNG DER REAKTION MIT ACRYLAMID UND DIMETHYLACRYLAMID	123
8.2.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR „ENTHORNUNG“	124
8.3	ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ZELLSTOFFE	125
8.3.1	STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH KJELDAHL	125
8.3.2	KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DER CARBOXYLGRUPPEN	125
8.4	BESTIMMUNG DER ADSORBIERBAREN ORGANISCH GEBUNDENEN HALOGENE (AOX)	126
8.5	TROCKNUNG	126
8.6	BESTIMMUNG DES WASSERRÜCKHALTEVERMÖGENS	127
8.7	MAHLUNG DER ZELLSTOFFE UND HERSTELLUNG DER LABORBLÄTTER	128
8.8	MESSUNG DER PAPIERTECHNOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN	128

8.8.1	MESSUNG DER ROHDICHTE	128
8.8.2	MESSUNG DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN	128
8.8.3	MESSUNG DER OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN	129
8.8.4	MESSUNG DER FASERLÄNGENVERTEILUNG	130
9	ZUSAMMENFASSUNG	131
<hr/>		
	LITERATUR	134
<hr/>		

Verwendete Abkürzungen

<i>Abkürzung</i>	<i>Bezeichnung</i>
AA	Acrylamid
AHG	Anhydroglucose-Einheit
AOX	An Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen
AZ	Diethylaziridiniumchlorid
Busi	Buchensulfitzellstoff
DEAE-Cellulose	Diethylaminoethylcellulose
DMAA	Dimethylacrylamid
DS	Substitutionsgrad
DSC	differential scanning calorimetry
Fisi	Fichtensulfitzellstoff
HMAA	Hydroxymethylacrylamid
KI	Kristallinitäts-Index
NaOH	Natronlauge
RBA	Relative bonded area
otro	Ofentrocken
S_0	Spezifischer Streukoeffizient des Faservlieses bei vollkommener Abwesenheit von Faser-Faser-Bindungen
SR	Schopper-Riegler
W_f	Freezing water
W_{nf}	Non freezing water
WRV	Wasserrückhaltevermögen
WRV_F	Wasserrückhaltevermögen der feuchten Probe
WRV_T	Wasserrückhaltevermögen der getrockneten Probe

1 Einleitung und Zielsetzung

In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1997 etwa 16 Mio. t Papier, Karton und Pappe erzeugt. Hierfür wurden neben Zellstoff und Holzstoff ca. 9,5 Mio. t Altpapier verwendet, was einem Produktionsanteil von fast 60 % entspricht¹. Durch die zunehmende Verwendung von rezyklierten Fasermaterialien kommen vermehrt Papierfasern zum Einsatz, die einen oder auch mehrere Dispergierungs-Trocknungszyklen durchlaufen haben. Zusätzlich verbraucht die Papierindustrie ebenfalls größere Mengen an importiertem Zellstoff, der aufgrund der besseren Lagerfähigkeit und aus ökonomischen Gründen vor dem Transport getrocknet wurde.

Handelt es sich dabei um gebleichte oder halbgebleichte Faserstoffe, so erleiden diese durch den Trocknungsschritt eine Reihe von zum Teil irreversiblen Eigenschaftsveränderungen. Diese unter dem Begriff „Verhornung“ zusammengefaßt, sich meist negativ auf die Weiterverarbeitung von Zellstoffen auswirkenden Eigenschaftsänderungen während der Trocknung haben für die Verarbeitung des Zellstoffs und die Eigenschaften daraus hergestellter Produkte große Bedeutung. Es ist auch zu erwarten, daß in Zukunft ein weiterer Anstieg des Recyclings von Faserstoffen erfolgt, was eine zunehmende Verschlechterung der Rohstoffeigenschaften bewirkt.

Ziel dieser Arbeit war es, durch Einführung von chemischen Gruppen die Verhornungstendenz abzuschwächen und damit den durch das Rezyklieren von Zellstoff verursachten Festigkeitsabfall zu vermindern. Die chemischen Umsetzungen sollten dabei unter relativ milden Bedingungen durchführbar sein, damit eine Schädigung der Faserstoffe während der Reaktion vermieden wird. Zusätzlich sollte die Anbindung der Moleküle an den Zellstoff über stabile Etherbindungen erfolgen, so daß keine Abspaltung von Molekülen bei der Papierherstellung bzw. beim Deinking zu erwarten ist.

Durch die Derivatisierung sollen die „initialen“ Festigkeitswerte nach dem Trocknen und bei mehrfachem Rezyklieren der Faserstoffe weniger stark abfallen. Des Weiteren wäre eine Erhöhung des Festigkeitspotentials der Primärfaserstoffe im Papier durch eine Derivatisierung wünschenswert, da dadurch eine Erhöhung des Altpapieranteils in graphischen Papieren unter Reduzierung des Primärfaseranteils bzw. eine Steigerung

des Füllstoffanteils möglich wäre. Ein weiterer Vorteil, den eine chemische Behandlung des Faserstoffs bringen könnte, ist eine Verminderung des Energiebedarfs beim Aufschlagen bzw. Mahlen des Zellstoffs.

2 Theoretischer Teil

2.1 Der allgemeine Aufbau von Zellstoff-Fasern

Zellstoff besteht aus weitgehend delignifizierten und isolierten Holzfasern. Bestimmend für seine Eigenschaften sind sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die innere Struktur der Fasern.

2.1.1 Zusammensetzung des Holzes

Chemisch gesehen ist Holz aus den Hauptbestandteilen Cellulose, Polyosen, Lignin und Begleitstoffen aufgebaut. Je nach Standort und Holzart schwankt der prozentuale Anteil dieser Hauptbestandteile, weshalb zu den Mengen nur ungefähre Angaben gemacht werden können. Tabelle 1 gibt die durchschnittlichen Werte von verschiedenen in Deutschland zur Herstellung von Zellstoff verwendeten Hölzern an.

Tab. 1: Zusammensetzung verschiedener Hölzer²

Anteil in %	Fichte	Kiefer	Buche
Cellulose	54 – 59	48 – 55	42 – 52
Polyosen	14 – 20	18 – 22	21 – 27
Lignin	27 – 30	26 – 29	18 – 23
Extraktstoffe	2 – 6	3 – 6	0,7 – 1,9

2.1.1.1 Cellulose

Cellulose ist aus β - 1,4 –verknüpften Anhydroglucopyranoseeinheiten aufgebaut (siehe Abb. 1). Bedingt durch die β -Verknüpfung, die energetisch günstigste Anordnung der Glucoseeinheiten in Sesselform und die Stellung der Hydroxylgruppen am Ring liegen die Glucoseeinheiten in einer Ebene und bilden langgestreckte, relativ starre Polymere.

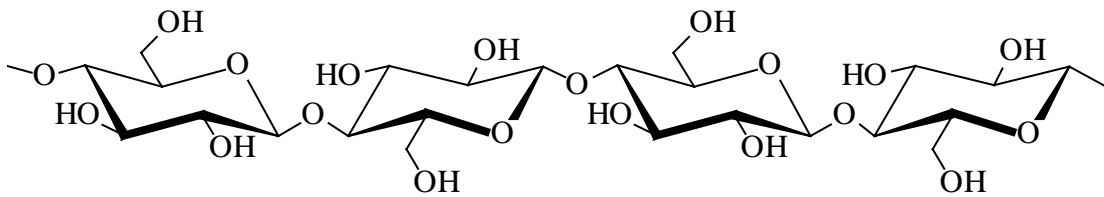


Abb. 1: Ausschnitt aus einer Cellulosekette

Die Cellulosemoleküle sind zu sogenannten Elementarfibrillen zusammengelagert (siehe Abb. 2). Durch die Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich in der Cellulose Bereiche kristalliner Ordnung. Innerhalb der Elementarfibrillen wechseln sich Bereiche mit hoher und geringer Ordnung ab. Aus den Elementarfibrillen entstehen Mikrofibrillen, die sich zu Fibrillen und letztendlich zu Fasern zusammenfügen.

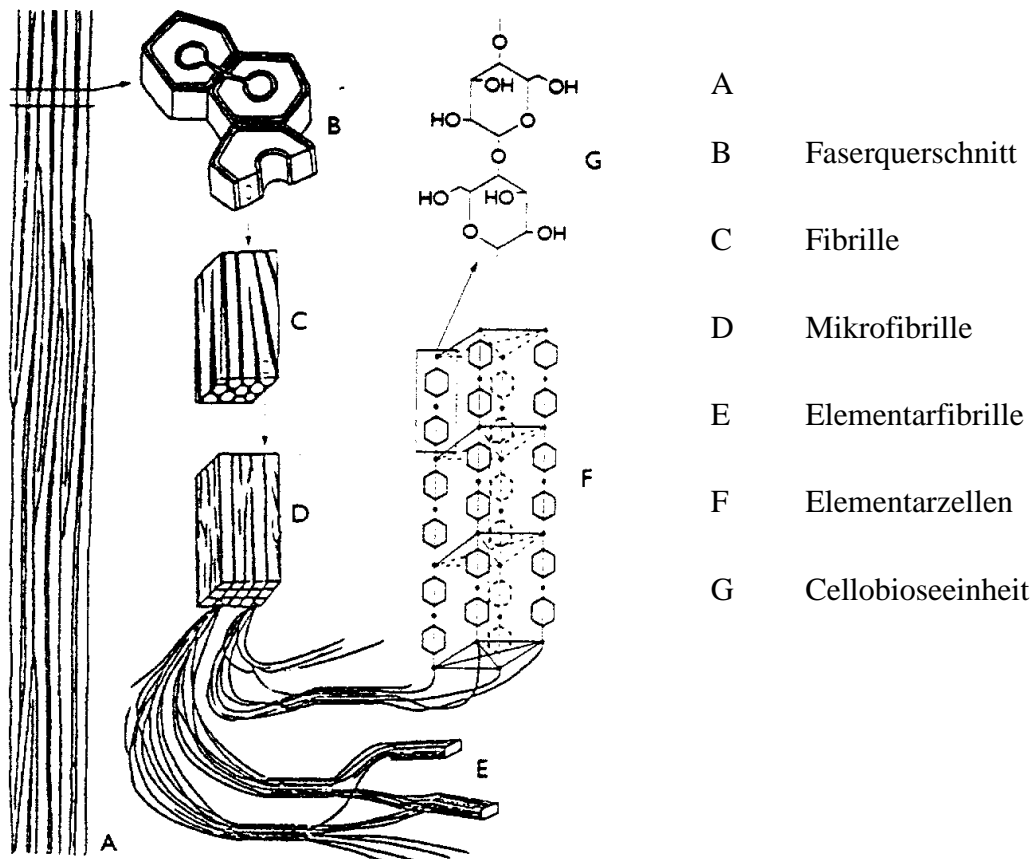
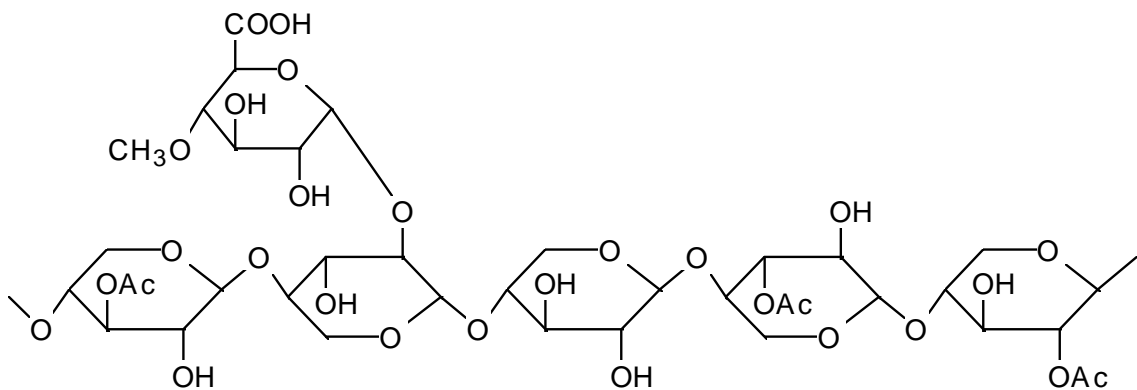


Abb. 2: Organisation der Cellulose in den einzelnen Strukturhierarchien in der Holzfaser³

2.1.1.2 Polyosen

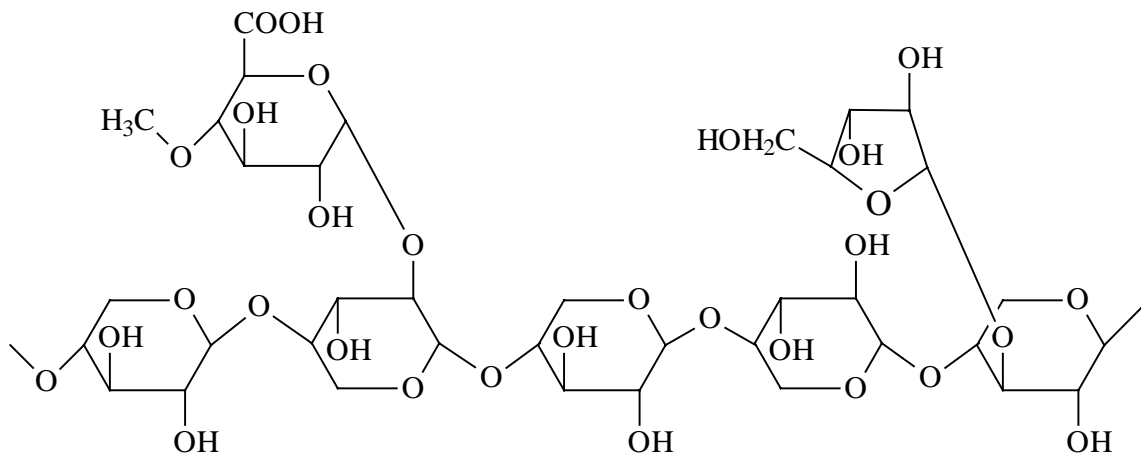
Es gibt viele verschiedene Arten von Polyosen. Im Unterschied zur Cellulose besitzen die Polyosen ein geringeres Molekulargewicht und sind normalerweise verzweigt. Des Weiteren sind sie aus verschiedenen Zuckerbausteinen aufgebaut, die unterschiedlich miteinander zu Polymerketten verknüpft sind. Die Polyosen sind sehr hydrophil und liegen im Gegensatz zur Cellulose amorph vor.

Eine wichtige Gruppe von Polyosen stellen die Xylane dar, die sich vorwiegend aus Xylosemolekülen aufbauen, die über β - 1,4 – glycosidische Bindungen verbunden sind. In Abb. 3 ist ein Beispiel für eine Teilstruktur eines typischen Hartholz-Xylans abgebildet.



*Abb. 3: Ausschnitt aus einem typischen Hartholz – Xylan – Molekül
(Fengel und Wegener⁴)*

Beim Xylan des Nadel- oder Weichholzes (siehe Abb. 4) fehlt in der Regel die Acetylgruppe am O3, dafür gibt es vereinzelt an diesem Sauerstoffatom eine glykosidische Bindung zu einem Arabinosemolekül. Formal ist eine Xylosekette einer Glucosekette sehr ähnlich. In der ersteren fehlt allerdings die $-\text{CH}_2\text{OH}$ – Gruppierung und damit eine Möglichkeit einer intracatenaren Wasserstoffbrücke.



*Abb. 4: Ausschnitt aus einem typischen Weichholz – Xylan – Molekül
(Fengel und Wegener⁴)*

Daneben gibt es noch zwei weitere, weitverbreitete Gruppen von Polyosen: die Glucomannane, die im einfachsten Fall nur aus Glucose und Mannose zusammengesetzt sind, und die Arabinogalactane, die im wesentlichen aus einer Galactosekette mit Arabinoseseitengruppen oder Seitenketten bestehen.

Aufgrund vorhandener Säuregruppen sind die meisten Polyosen geladen. Dies führt dazu, daß das Verhalten der Polyosen stark von Faktoren wie pH-Wert, Temperatur und die Art des Gegenions beeinflusst wird⁵.

2.1.1.3 Lignin

Lignin ist ein amorphes, stark vernetztes Polymer aus Phenylpropaneinheiten, deren Grundbausteine in Abb. 5 zu sehen sind. Der strukturelle Aufbau des Lignins ist kompliziert und von einer Fülle von Faktoren abhängig. Des Weiteren gibt es Unterschiede im Ligninaufbau von Nadel- und Laubholz.

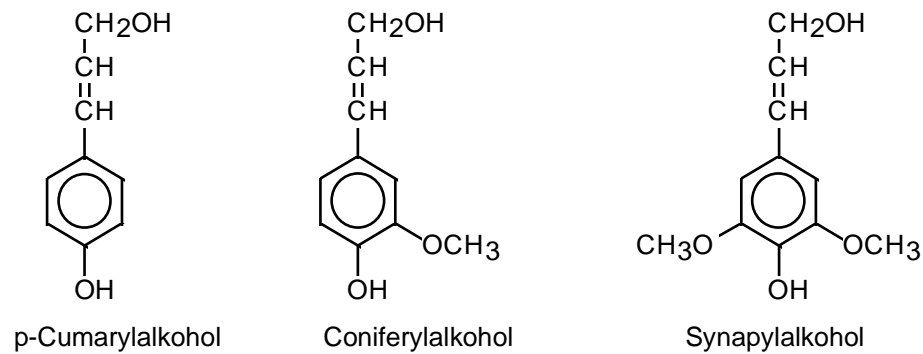


Abb. 5: Grundbestandteile des Lignins

2.1.2 Struktur der Zellwand

Bei den Fasern eines Nadelholzzellstoffs handelt es sich um teilweise delignifizierte Tracheidenzellen (Holzfasern). Je nach Holzart, Alter des Baumes und Jahreszeit des Wachstums sind die Holzfasern 1-5 mm lang und 20-50 µm breit. Sie werden aus verschiedenen Schichten aufgebaut, in denen die Cellulosefibrillen auf unterschiedliche Art und Weise ausgerichtet sind (siehe Abb. 6).

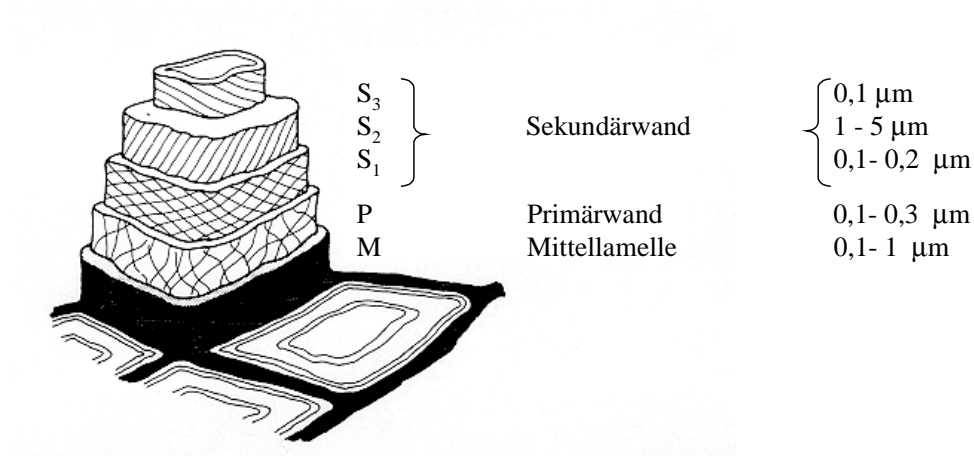


Abb. 6: Aufbau der Faserwand aus Mittellamelle, Primärwand und den Sekundärwänden (Fengel⁶)

Die Mittellamelle ist kein integraler Bestandteil der Faserzellwand, sondern lediglich eine aus 60-70 % Lignin bestehende Außenwand, die die eigentlichen Zellen bzw. Fasern schützt und die Quellung stark vermindert. In der 0,1 – 0,3 µm dicken Primärwand bilden die Cellulosefibrillen eine ziemlich offene, netzähnliche Struktur, in

der Lignin und Polyosen eingelagert sind. In der meist aus drei Schichten aufgebauten Sekundärwand weisen die Cellulosefibrillen einen höheren Ordnungsgrad auf. Außen liegt die dünnere S_1 -Wand im Übergang von Primärwand zu Sekundärwand, dann kommt die S_2 -Wand und schließlich die abschließende S_3 -Wand, wobei hier häufig noch eine Warzenschicht gegen den inneren Faserhohlraum (dem Lumen) anzutreffen ist. Diese drei Hauptwände sind schichtweise aus Fibrillen aufgebaut.

In der nur 0,1 bis 0,2 μm dicken äußeren S_1 -Wand laufen die Fibrillen in zwei sich gegeneinander kreuzenden Spiralrichtungen mit einem Winkel von ca. 70° gegen die Faserrichtung. Danach folgt die S_2 -Wand. Hier befindet sich der Hauptteil der in der Holzzelle eingelagerten Cellulose. Die Dicke der S_2 -Wand schwankt zwischen 1 μm im Frühholz bis zu 5 μm im Spätholz. Die Mikrofibrillen sind streng parallel angeordnet und sehr dicht gepackt. Sie laufen in einer steilen Spirale mit einer Abweichung des Steigungswinkels von der Faserachse von max 30° um die Faser herum. Dem Cellulosebildungsprozeß entsprechend ist sie lamelliert. Die Anzahl der Lamellen liegt nach Berechnungen von Stone und Scallan normalerweise zwischen 100 und 300⁷.

Im Anschluß an die S_2 -Wand folgt die innere Sekundärwand (S_3 -Wand), die mitunter auch als Tertiärwand bezeichnet wird. Sie grenzt die Faser nach Innen gegen das Lumen ab, ist mit einer Dicke von ca. 0,1 μm verhältnismäßig dünn und setzt sich ebenfalls aus mehreren Mikrolamellen zusammen, wobei die einzelnen Fibrillen in einer Schicht wieder spiralförmig mit einem Winkel von größer als 50° zur Faserrichtung gewunden sind.

Die S_2 -Wand macht etwa 80 Gew.-% der Faser aus. Sie enthält neben Cellulose auch den größten Teil des Lignins und der Polyosen, wobei immer noch verschiedene Modelle der örtlichen Verteilung dieser Substanzen zwischen den Cellulosefibrillen diskutiert werden. Abb. 7 zeigt ein von Goring und Kerr⁸ entwickeltes Schema eines solchen Verteilungsmodells. Einzelne Mikrofibrillen-Blöcke bilden eine in radialer und tangentialer Richtung von Polyose-Lignin-Blöcken unterbrochene Lamellenstruktur. Eine dünne Polyoseschicht bildet den Übergang zwischen diesen Lamellen und der Polyose-Lignin-Matrix, wobei etwa ein Drittel der Polyosen mit den Mikrofibrillen assoziiert und zwei Drittel homogen im Lignin verteilt sind.

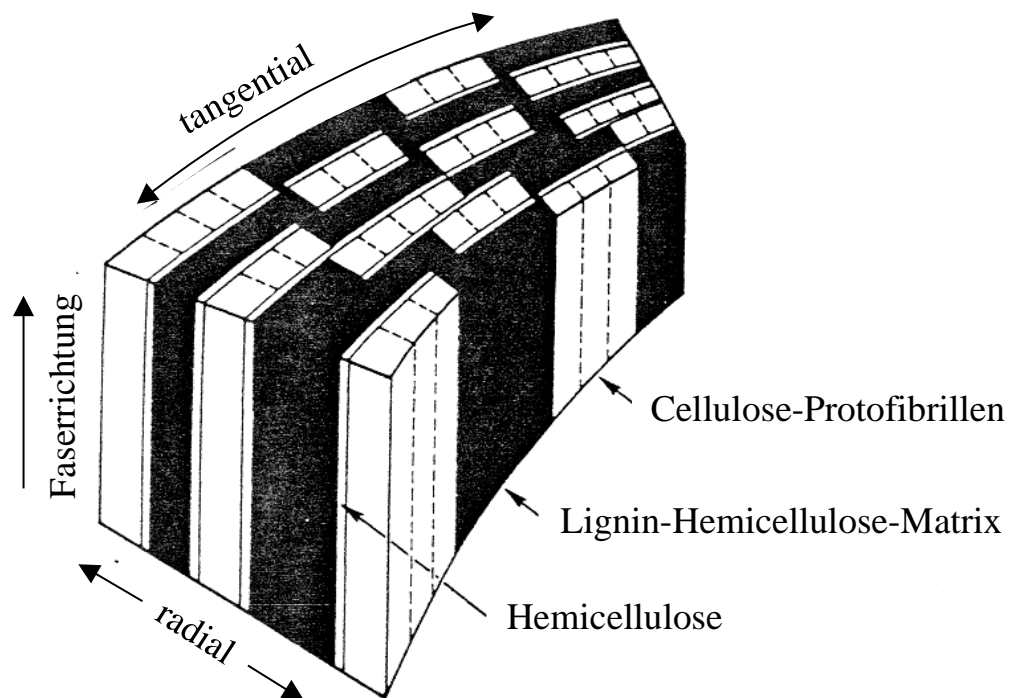


Abb. 7: Verteilungsmodell für Cellulose, Polyose und Lignin in der S_2 -Wand nach Goring und Kerr⁸

Stone und Scallan⁷ beschreiben ein Modell, bei dem die einzelnen Mikrofibrillen von allen Seiten von einem amorphen Polyose-Lignin-Gel umgeben sind (siehe Abb. 8).

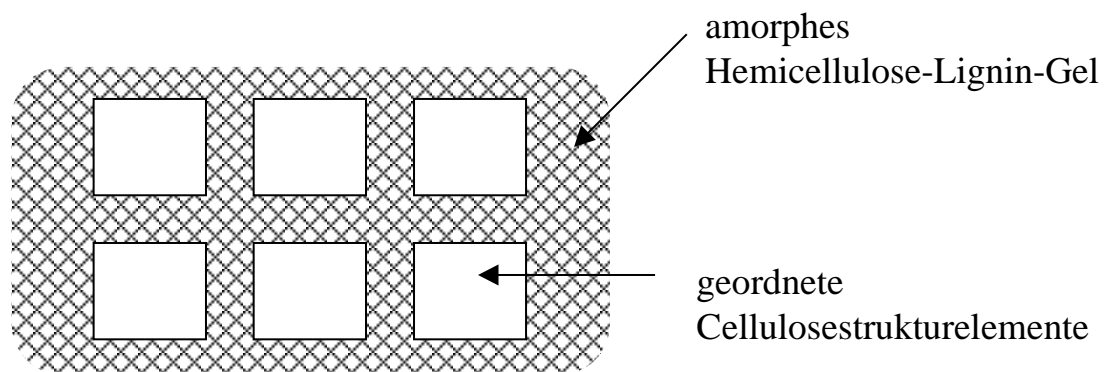


Abb. 8: Schematische Darstellung der von Stone und Scallan⁷ vorgeschlagenen örtlichen Verteilung der verschiedenen Substanzen in der S_2 -Wand

Das von Fengel⁹ entworfene Modell in Abb. 9 geht von der Anwesenheit verschiedener fibrillarer Cellulose-Einheiten aus, die durch Lagen von Polyosen verschiedener Dicke getrennt werden. Die Polyosen treten an der Kristallitoberfläche der Cellulose und zwischen den Kristalliten auf. Diese Einheiten werden wiederum von einer Ligninmatrix umschlossen.

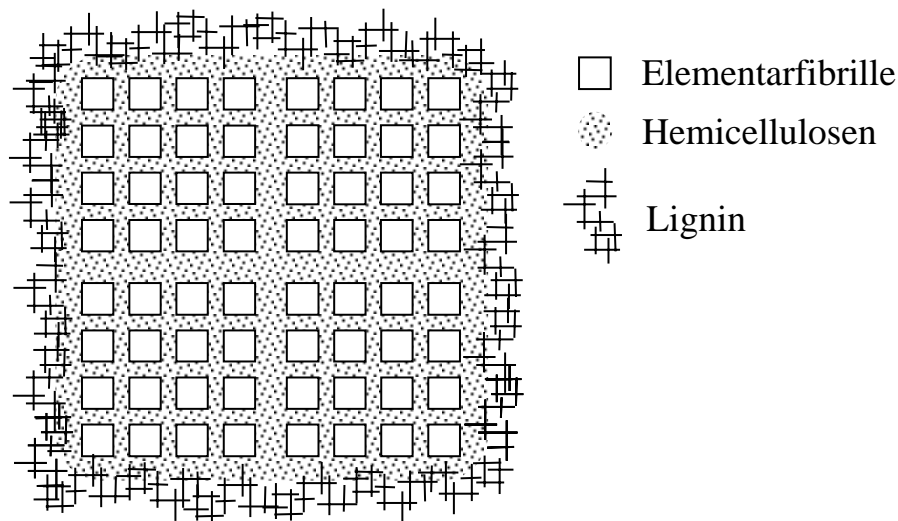


Abb. 9: Schematische Darstellung der von Fengel⁹ vorgeschlagenen örtlichen Verteilung der verschiedenen Substanzen in der S₂-Wand

Die Modelle unterscheiden sich im wesentlichen in der Verteilung der Polyosen und der Polyose-Lignin-Matrix. Bei den Modellen von Fengel und Goring existieren Bereiche, in denen sich ein Teil der Polyosen bevorzugt an der Cellulose befinden, während bei dem von Scallan entworfenen Modell die Polyosen ausschließlich mit dem Lignin vergesellschaftet sind.

Als anschauliches Beispiel für den lamellaren Aufbau der S₂-Wand kann Abb. 10 herangezogen werden. Hier ist eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines dünnen Querschnitts einer hochgemahlenen Zellstoff-Faser zu sehen. Man erkennt deutlich die durch die Mahlung noch zusätzlich aufgeweitete Lamellenstruktur. In den zu sehenden Zwischenräumen befand sich nach den oben beschriebenen Modellen vor Aufschluß und Bleiche die Polyose-Lignin-Matrix.

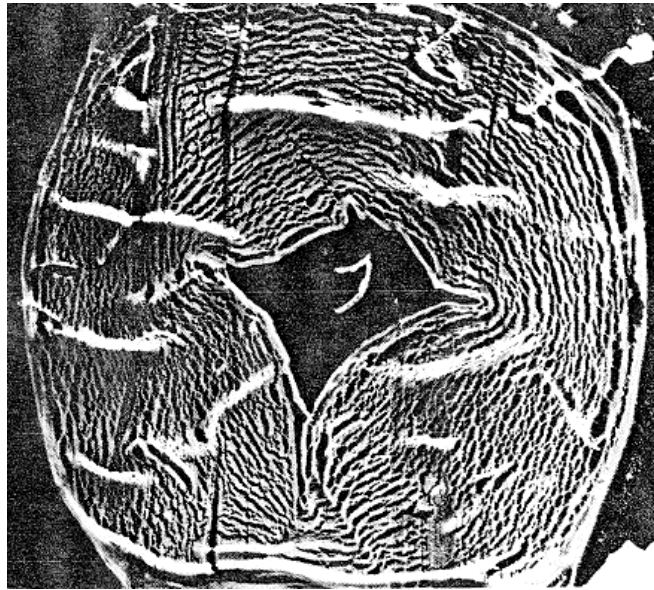


Abb. 10: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines dünnen Querschnitts einer hochgemahlenen Zellstoff-Faser; eingebettet in Methylmethacrylat; Vergrößerung : 1700 x. Nach McIntosh¹⁰

2.2 Papierherstellung

Zur Papierherstellung müssen die einzelnen Cellulose-Fasern im Holz in Zellstoff-Fasern getrennt werden. Der Zellstoff wird daraufhin nach der Bleiche mit Wasser auf einem Entwässerungssieb verteilt, wo die einzelnen Fasern ausgerichtet und zu einem Faservlies entwässert werden. Die Defibrillierung von Holzschnitzeln in einzelne Zellstoff-Fasern geschieht entweder mechanisch oder chemisch. Diese Methoden führen zu Faserstoffen mit verschiedenen Eigenschaften. Mechanisch aufgeschlossene Fasern enthalten den Großteil der ursprünglich im Holz befindlichen Bestandteile und sind deshalb wenig flexibel. Im Gegensatz dazu bestehen die chemisch aufgeschlossenen Faserstoffe nach der Bleiche vorwiegend aus Cellulose, geringen Mengen von Polyosen und nur noch aus Spuren von Lignin, was diesen Fasern eine große Flexibilität verleiht. Eine hohe Faserflexibilität ist bei der Papierherstellung wichtig, da diese einen besseren Fasser-Faser-Kontakt ermöglicht, der Voraussetzung für starke Wechselwirkungen zwischen den Fasern ist. Verschiedene Papiereigenschaften wie Reißlänge, Berstdruck und Weiterreißarbeit hängen in hohem Maße davon ab, wie gut die einzelnen Fasern miteinander in Wechselwirkung treten können. Diese Faser-Faser-Wechselwirkungen

bestehen zum großen Teil aus Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Faserflexibilität korreliert außerdem sehr gut mit dem Quellungsverhalten der Fasern.

2.2.1 Zusammenhang zwischen Wasseradsorption, Quellung und Faserflexibilität

Weicht man eine Zellstofffaser in Wasser ein, nimmt sie eine größere Menge an Flüssigkeit auf. Die Wasseraufnahme findet in den amorphen Bereichen der Cellulose, im Polyose-Lignin-Gel und in den Poren in den Zellwänden statt. Mit zunehmender Wasseraufnahme werden die amorphen Strukturen aufgeweitet und die Faserflexibilität erhöht. Lignin in den Faserwänden behindert die Quellung von stark ligninhaltigen Fasern wie TMP oder Steinschliff. Wird dieses Lignin durch Aufschluß und Bleiche entfernt, wird die Faserflexibilität erhöht, da nun die versteifende Wirkung des Lignins fehlt und eine weitere Wasseraufnahme und Quellung möglich ist. Bei der Wasseraufnahme quillt hauptsächlich die S2-Wand. Da die Quellung der Faser nach außen durch die S1-Wand, die die Fasern wie ein Netzwerk umhüllt, behindert ist, wird durch die Quellung das Lumen im Faserinneren verkleinert. Bei gemahlenen Fasern, bei denen die S1-Wand aufgebrochen und teilweise zerstört ist, kann man eine weitere Expansion nach außen beobachten.

2.3 Die Eigenschaftsänderungen von Zellstoff durch Trocknung

Verantwortlich für die Abnahme der Festigkeitseigenschaften von Papieren aus rezyklierten Zellstoff-Fasern sind hauptsächlich irreversible strukturelle Änderungen der Fasern durch die Trocknung. Die dadurch verursachten Eigenschaftsänderungen werden unter dem Begriff „Verhornung“ zusammengefaßt. Der Begriff „Verhornung“ wurde schon sehr früh in der Literatur verwendet, wobei dieses Phänomen zuerst bei Holz beschrieben wurde. So wird schon 1921 von Schwalbe¹¹ erwähnt, daß bei getrocknetem Holz die Zellmembranen eine „hornige Oberfläche“ besitzen, so „daß solches Holz in Wasser nicht mehr richtig quellen will“. Staudinger berichtet in einer Veröffentlichung von 1942, „daß feuchte Cellulosen nach dem Trocknen in einen verhornten Zustand übergehen und dadurch besonders reaktionsträge werden“¹².

Als Verhornung wird die irreversible Veränderung der Zellstoff-Fasern durch Trocknung von initial feuchten Zellstoffen mit maximal wassergequollenen und mikroporösen Faserzellen bezeichnet. Die Verhornung drückt sich in geringerer Quellbarkeit, kleinerer innerer Oberfläche und schlechterer Reaktivität des Zellstoffs aus. Sie ist mit Änderungen im Kapillargefüge, in der Zugänglichkeit und der Größe des Porenvolumens verbunden. Von Jayme¹³ wurde die durch Trocknung verursachte irreversible Abnahme des Quellungsvermögens von Zellstoff in Wasser – gemessen als Wasserrückhaltevermögen – als Maß für die Verhornung eingeführt.

Die praktischen Effekte des Recyclings auf die Fasern und die daraus hergestellten Papiere wurden schon eingehend untersucht. Von Howard¹⁴ wurde eine umfassende Übersicht zu diesem Thema veröffentlicht. Diese Untersuchungen zeigen einen dramatischen Rückgang vieler Festigkeitseigenschaften durch das wiederholte Recycling von gebleichten, chemisch aufgeschlossenen Zellstoffen (siehe Abb. 11). Hier erkennt man die Abnahme des Faser-Faser-Bindungspotentials von Zellstoff durch wiederholtes Trocknen und Wiederaufschlagen, wobei die Zellstoffe nach jedem derartigen Zyklus wieder auf den gleichen SR-Wert gemahlen wurden. Alle Papiereigenschaften, die von einer erhöhten Faser-Faser-Bindung profitieren würden, wie z. B. die Falzzahl oder die Reißlänge, nehmen ab, während die Fortreißfestigkeit zunimmt, da diese Eigenschaft durch eine geringere Anzahl von Faser-Faser-Bindungen, die zu einer eingeschränkten Spannungsfortpflanzung führt, positiv beeinflusst wird. Man sieht auch die Veränderung der Blatteigenschaften mit zunehmender Zyklenzahl. Der erste Zyklus verändert die Blatteigenschaften am meisten, während sie sich bei hohen Zyklenzahlen immer mehr einem Grenzwert annähern.

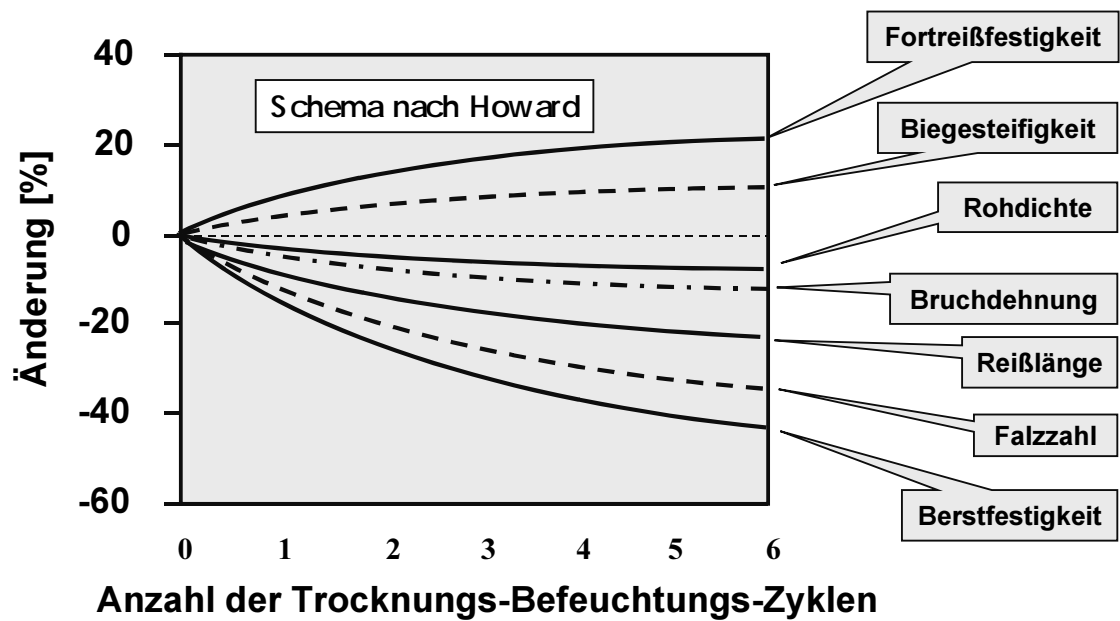


Abb. 11: Änderungen einiger Papiereigenschaften durch das wiederholte Rezyklieren von Papier (Schema nach Howard¹⁴; Zellstoff nach jedem Zyklus gemahlen)

Noch deutlicher sind die durch das Rezyklieren hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen, wenn der Zellstoff zwischen den Zyklen nicht wieder durch Mahlung neu aktiviert, sondern lediglich aufgeschlagen wird. Wie in Abb. 12 zu sehen ist, fällt der Berstdruck nach nur 3 Trocknungs- und Befeuchtungszyklen um fast 60 % und die Reißlänge um über 40 %.

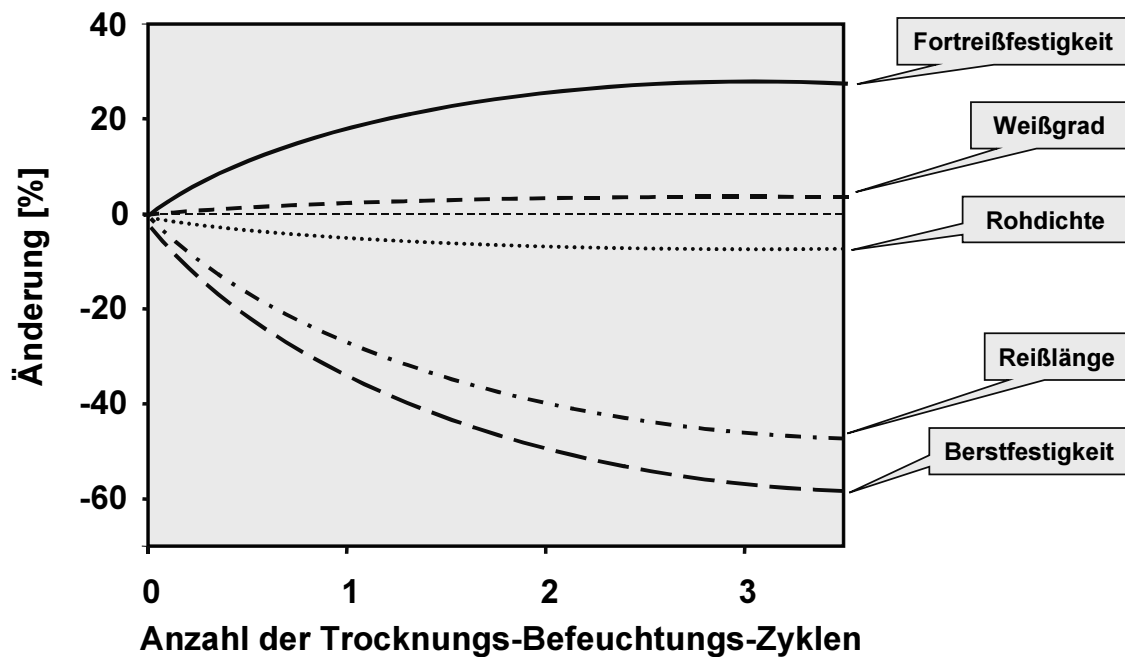


Abb. 12: Änderungen einiger Papiereigenschaften durch das wiederholte Rezyklieren von Papier (Werte: Marton¹⁵; ohne Mahlung)

2.4 Postulierte Mechanismen zum Festigkeitsverlust von Papieren aus rezyklierten Faserstoffen

Es gilt allgemein als erwiesen, daß der Verlust der Festigkeitseigenschaften bei Papieren aus vorher getrockneten Zellstoffen vorwiegend durch den Verlust an Faser-Faser-Bindungsvermögen zustande kommt. Das geringere Faser-Faser-Bindungsvermögen kann entweder durch eine kleinere Anzahl an Faser-Faser-Bindungen aufgrund der Abnahme der Faserflexibilität verursacht werden oder dadurch, daß diese Faser-Faser-Bindungen wegen veränderter Oberflächeneigenschaften schwächer sind als bei Papieren aus initial-feuchten Zellstoffen. Da die Faser-Faser-Bindungen im wesentlichen durch Wasserstoff-Brücken gebildet werden, ist aber von einer relativen Konstanz der Stärke der einzelnen Bindungen auszugehen. Dies bestätigen auch Untersuchungen von Tschirner¹⁶, die keine Abnahme der Faser-Faser-Bindungsstärke durch das Rezyklieren feststellen konnte.

Bis jetzt ist noch nicht genau bekannt, wie und wieso sich die Faser-Flexibilität bzw. die Oberflächeneigenschaften der Faser während des Trocknens verändern. Weiterhin liegt im Dunkeln, welche der beiden Eigenschaften die größere Rolle beim Verlust der Festigkeitseigenschaften von Papieren aus getrockneten Zellstoffen spielt.

Die Auswirkungen der Trocknung auf die Fasereigenschaften wurden schon von vielen Autoren untersucht^{17,18,19,20,21}, wobei übereinstimmend gefunden wird, daß das Quellungsvermögen durch eine Trocknung sinkt und die Irreversibilität des Quellungsverlustes mit zunehmendem Trockengehalt steigt. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch das spezifische Volumen nehmen durch Trocknung stark ab²², wobei der größte Verlust nach dem ersten Trocknungsschritt zu verzeichnen ist.

In den folgenden Kapiteln werden einige Vorstellungen und Modelle der Verhornung diskutiert.

2.4.1 Irreversible Schließung von Poren

Gewöhnlich werden für die Festigkeitseinbußen durch Trocknung und Recycling Veränderungen in der Primärwand durch Ausbildung von irreversiblen Wasserstoffbrückenbindungen an der Faseroberfläche verantwortlich gemacht. Urquhart²³ postulierte schon 1929, daß „nach der Entfernung des Wassers sich die Cellulosemoleküle so ausrichten, daß die Hydroxylgruppen sich wechselseitig absättigen, um das chemische Potential des Systems zu senken. Die dadurch verbundenen Moleküle der getrockneten Cellulose sprechen nicht alle beim Wiederanfeuchten auf das Wasser an.“ Während Urquhart als die empfindlichen morphologischen Einheiten partiell gelöste Cellulosemoleküle betrachtet, gehen Jayme und Hunger²⁴ (siehe Abb. 13) von Mikrofibrillen aus, die beim Trocknen durch Kapillarkräfte aggregieren, so daß sich zusätzliche Wasserstoff-Brücken zwischen den einzelnen Fibrillen ausbilden können. Dadurch bilden sich starre, durch H-Brücken fixierte Domänen. Diese sind beim Wiederanfeuchten für Wasser nur zum Teil zugänglich, so daß verhornte – in Wasser nicht quellbare – Bereiche bestehen bleiben, die makroskopisch zu einer Versprödung der Faser führen.

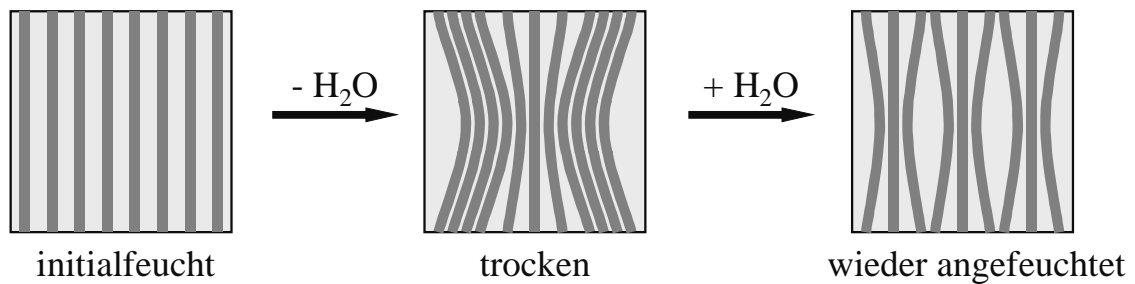


Abb. 13: Modell-Vorstellungen zur Verhornung nach Jayme und Hunger²⁴ durch Aggregation von Mikrofibrillen während der Trocknung

Das Modell von Newman und Hemmingson²⁵ (siehe Abb. 14) beschreibt einen ähnlichen Mechanismus, in dem die Autoren hier die Co-Kristallisation von mikrokristallinen Bereichen als wesentlichen Grund bei der Ausbildung der Verhornung angeben.

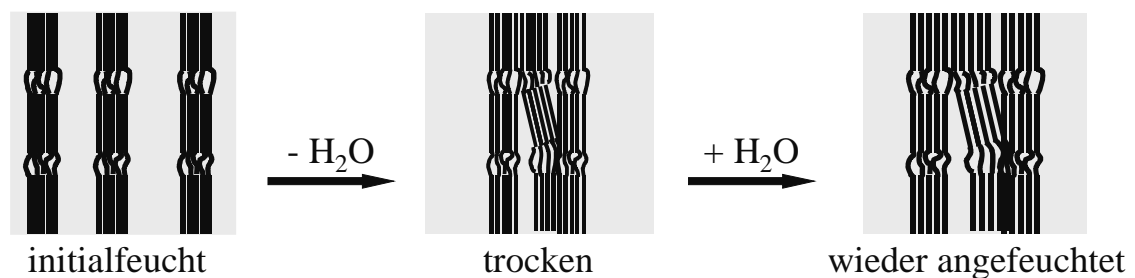


Abb. 14: Verhornung durch Co-Kristallisation: Cellulosekristallite im nie getrockneten und getrockneten Zustand sowie nach dem Wiederanfeuchten²⁵

Die irreversiblen Veränderungen der Faserzellwand während der Trocknung wurden auch schon sehr früh auf das Kollabieren von Poren zurückgeführt^{7,26,27}. Adsorptionsexperimente von Thode et al.^{26,27} mit verschiedenen Farbstoffen ergaben bei verhornten Zellstoffen ein verringertes Adsorptionsvermögen der Cellulose. Die Autoren postulierten, daß die Verhornung auf das irreversible Schließen von Mikroporen zurückzuführen ist. Bevorzugt geht die Anzahl der Poren, die größer als 25 Å sind, stark zurück, was zu einer Reduzierung der durchschnittlichen Porengröße und des totalen Porenvolumens führt⁷.

Von Scallan^{7,28,29,7,30,31} wurden mehrere Arbeiten zur Strukturveränderung der Faserwand während der Trocknung durchgeführt. Anhand der Ergebnisse wurde von den Autoren das Multilamellen-Konzept entwickelt, das den lamellaren Aufbau der

S₂-Wand von Zellstoff-Fasern beschreibt. Danach wird die Faserwand aus schräg zur Faserrichtung liegenden Mikrofibrillen aufgebaut, die durch laterale Assoziation Schichten von Elementarfibrillen ausbilden. Diese sind coaxial zur Faserrichtung mit weiteren Schichten zu Lamellen verbunden, die durch Zwischenräume, deren Dicke vom Quellungszustand abhängt, getrennt werden. Durch den Einfluß von Wasser erfolgt eine Delaminierung dieser konzentrischen Lagen und die Faser quillt. Die Breite der Zwischenräume kann zwischen den der äußeren Faseroberfläche am nächsten stehenden Lamellen über 100 Å betragen und vermindert sich zum Lumen hin auf Werte um 25 Å. Bei sehr weitgehender Quellung oder bei starker mechanischer Beanspruchung erfolgt die Aufspaltung der Faserwand hauptsächlich tangential zur Faserrichtung und nur in geringem Maße in radialer Richtung, was mit mikroskopischen Beobachtungen¹⁰ im Einklang steht. Diese Delaminierung der Zellwand führt zu einer erhöhten Flexibilität der Faser und damit zur vermehrten Bildung von Faser-Faser-Bindungsflächen bei der Papierherstellung. Während eine vollständig gequollene Faser aus mehreren hundert solcher Lamellen gebildet wird, besteht eine aus Wasser getrocknete Faserwand gleichsam aus nur einer Lamelle, da während der Trocknung die schlitzförmigen Zwischenräume radial von außen nach innen kollabieren und sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Strukturelementen der Lamellen ausbilden, die beim Wiederanfeuchten nur zum Teil wieder geöffnet werden. Dies führt zu einer Versteifung der Fasern.

Ein Modell der Porenkollabierung wird auch von Jayme und Hunger²⁴ angenommen. Nach diesen (Jayme, Hunger) zeigen die Cellulosemikrofibrillen die Tendenz, sich beim Trocknen über Wasserstoffbrücken fest aneinanderzulegen. Diese Bindung ist unter den bei der Papierherstellung herrschenden Bedingungen zum größten Teil irreversibel. Da diese verbundenen Hydroxylgruppen „abgesättigt“ sind, stehen sie nicht mehr für die Bindung von Wasser zur Verfügung. In der Pflanzen-Zellwand sind die Mikrofibrillen (Durchmesser 250 Å) durch amorphe Substanzen (Lignin, Polyosen, Pektine) voneinander getrennt. Durch den Aufschluß werden diese Substanzen von den Mikrofibrillen abgelöst, wobei die freien Hydroxylgruppen der Fibrillen mit Wassermolekülen belegt werden. Wird dieses Wasser entfernt, so verbinden sich räumlich nahe genug gelagerte OH-Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen (Verhornung). Dies würde auch erklären, wieso bei Hochausbeutezellstoffen eine

weniger starke Verhornungsneigung festgestellt wird als bei chemisch aufgeschlossenen und hochgebleichten Zellstoffen, wobei wiederum bei den chemisch aufgeschlossenen Zellstoffen die Sulfat-Zellstoffe stärker verhornen als die Sulfitzellstoffe^{32,33,34,35,36}. (siehe Abb. 15).

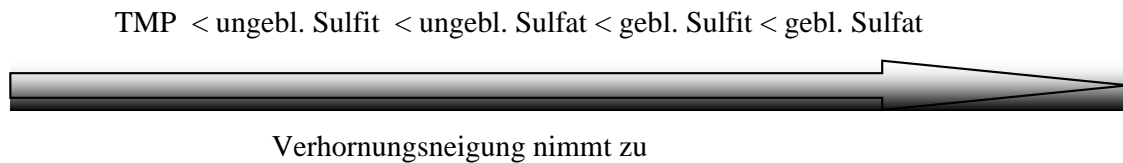


Abb. 15: Ausmaß der Verhornungstendenz bei verschiedenen Zellstoffen

2.4.2 Selbstvernetzung

Es bleibt natürlich die Frage, wieso sich die Poren beim Wiederanfeuchten nicht mehr öffnen. Back³⁷ postuliert in Übereinstimmung mit der Selbstvernetzungstheorie, daß während der Verhornung die Cellulose teilweise abgebaut wird und daß gleichzeitig die Mikrofibrillen über die beim Abbau entstehenden Radikale miteinander über kovalente C-C-Brücken miteinander vernetzen. Da dieser Mechanismus bei niedrigen Temperaturen auszuschließen ist, die Verhornung aber auch bei Raumtemperatur stattfindet, ist dieses Modell hier sicher nicht anwendbar. Bei hohen Temperaturen wurde jedoch ein thermisches Aufbrechen von Celluloseketten registriert, ohne jedoch Anzeichen für eine Vernetzung zu finden³⁸. Der überzeugendste Beweis gegen die Theorie von Back wird durch die Arbeiten von Carlsson et al.³⁶ geliefert. Sie stellten fest, daß die Verhornung nicht nur durch eine temperaturbedingte Trocknung hervorgerufen wird, sondern auch schon durch einfaches Abpressen des Zellstoffs. Analog zu der thermischen Trocknung fand man heraus, daß bei zunehmendem initialem Quellungszustand des Zellstoffs vor der Entwässerung der Verhornungsgrad nach einem Abpressen des Zellstoffs zu einem bestimmten Trockengehalt auch erhöht wurde. Eine echte Vernetzung des Zellstoffs während des Abpressens ist sehr unwahrscheinlich, so daß die Selbstvernetzungstheorie kaum Bestand hat.

Als mögliche Erklärung der eingangs gestellten Frage kämen zwei Mechanismen in Betracht: Die Hydroxylgruppen sättigen sich über H-Brücken ab, erniedrigen dadurch ihr chemisches Potential, so daß in einigen Bereichen mehr Energie zur Quellung der

Fasersegmente und damit Spaltung der H-Brücken aufgewendet werden muß. Über Untersuchungen der Acetylierungsgeschwindigkeit ermittelte Akim³⁹ einen Wert von einigen kcal, die bei verhornter Cellulose zusätzlich aufgewendet werden müssen, um die H-Brücken bei der Derivatisierung zu sprengen. Als zweiten Effekt kann die geringere Zugänglichkeit der verhornten Zellstoff-Faser gegenüber Wasser in Erwägung gezogen werden. Vielleicht erreicht das Wasser nicht alle vor der Trocknung vorhandenen Zwischenräume oder die bei initialfeuchten Fasern vorhandene Gelschicht wird nur zu einem geringeren Teil ausgebildet.

2.4.3 Veränderung der Kristallinität

Immer wieder wird in der Literatur auch die Erhöhung des Kristallinitätsgrades durch das Trocknen von feuchten Zellstoffen diskutiert, wobei man jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen kommt. Grund für diese Untersuchungen ist die Vorstellung, daß eine durch die Trocknung möglicherweise verursachte Erhöhung des Kristallinitätsgrades verantwortlich für die Verhornung sei. Bouchard et al.⁴⁰ z. B. konzentrierten sich in ihrem Beitrag 1993 auf chemische Veränderungen von Faserstoffen infolge mehrfachen Recyclings. Gegenstand der Untersuchung waren Ligningehalt, Kristallinitätsgrad und Polymerisationsgrad der Cellulose. Ein Anstieg des Kristallinitätsgrades der Cellulose konnte trotz wiederholter Zwischentrocknung nicht nachgewiesen werden. Nazhad und Paszner⁴¹ jedoch stellten genauso wie Marton et al.¹⁵ eine geringfügige Zunahme des Kristallisationsgrades durch das Trocknen von Zellstoff fest. Möglicherweise sind auch methodische Unterschiede für die Diskrepanzen verantwortlich. Sowohl bei der Röntgen- als auch bei der NMR-Methode spielt auch der amorphe Anteil als Bezugsgröße eine wesentliche Rolle.

2.4.4 Der Einfluß der Polyosen

Man weiß, daß Polyosen in den Zellstoff- Fasern die Festigkeiten von Papier steigern können. Die Präzipitation von zunächst gelösten Polyosen an die Faseroberfläche während der letzten Stufen des alkalischen Aufschlusses (Sulfat-Aufschluß) verbessert das Faser-Faser-Bindungsvermögen. Auch während der Mahlung von Zellstoff kann sich eine Präzipitation von Polyosen, die durch die mechanische Behandlung freigesetzt wurden, an die Faseroberfläche ereignen⁴².

Manche Autoren machen für die Deaktivierung von Faseroberflächen während der Trocknung den Verlust an Polyosen an der Faseroberfläche verantwortlich. So wurde festgestellt, daß polyosereiche Fasern bei der Trocknung verhornen⁴³. Giertz⁴⁴ vermutet, daß die Polyosen maßgeblich an der Entstehung der Verhornung während der Trocknung beteiligt sind. Auch Hillis⁴⁵ nimmt an, daß der Festigkeitsverlust allein auf den Verlust an Polyosen oder auf die Umwandlung der Polyosen während der Trocknung beruht. Meller⁴⁶ und Schmiedeknecht⁴⁷ beobachteten eine geringer werdende Löslichkeit von Polyosen im Alkalischen bei getrockneten Zellstoffen. Dies wurde auch von Davis und Thompson⁴⁸ bei der Trocknung von Holz gefunden. Auch wurde festgestellt, daß die Mobilität der Polyoseketten nach der Trocknung sinkt⁴⁹.

Von der Idee ausgehend, daß die durch das Recycling verursachten Festigkeitsverluste durch den Verlust an Polyosen bewirkt werden, bestimmten Eastwood et al.⁵⁰ die Abnahme der Polyosen im Papier vor und nach dem Recycling quantitativ, um damit eine Korrelation zwischen Polyosengehalt und Festigkeitseigenschaften zu bekommen. Allerdings waren die Ergebnisse nicht schlüssig. Von Spiegelberg⁵¹ wird vermutet, daß Polyosen durch das Verhindern der Koaleszenz der Mikrofibrillen die Verhornung unterdrücken. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von Oksanen et al.⁵² bestätigt. In dieser Arbeit wurde der Einfluß des Polyosegehalts von Sulfat-Zellstoffen, die nach verschiedenen Methoden aufgeschlossen und gebleicht worden sind, auf die Verhornung untersucht. Zwischen 25 und 45 % des Xylans bzw. 30 % des Glucomannans wurden selektiv aus dem Zellstoff durch Xylanase bzw. Mannase entfernt. Die Zellstoffe wurden getrocknet und der Effekt des Trocknens auf die Fasereigenschaften wie WRV, Fasersteifigkeit, Porengrößenverteilung, Blattdichte und Bruchkraft untersucht. Das Entfernen des Xylans bzw. Glucomannans aus dem Zellstoff bewirkt keine negativen Effekte auf die Eigenschaften von nie getrockneten gebleichten Sulfat-Fasern, wodurch auch die Aussagen von Meller⁴⁶ gestützt werden. Werden die Zellstoffe jedoch getrocknet, so macht sich das Entfernen der Polyosen in Form von stärkerer Verhornung bemerkbar. Dies deutet darauf hin, daß die in den Faserporen und in den interfibrillaren Räumen befindlichen Polyosen die Verhornung von Sulfat-Zellstoffen behindert, so daß Zellstoffe mit höheren Polyosegehalten eine geringere Verhornungsneigung aufweisen als solche mit niedrigen.

2.4.5 Einfluß der Carboxylgruppen

Der Gehalt an Carboxylgruppen beeinflusst ebenfalls die Neigung zur Verhornung^{5, 53}. Zellstoffe mit protonierten Carboxylgruppen weisen nach der Trocknung ein geringeres Quellvermögen auf als Zellstoffe, deren Carboxylgruppen Natriumionen als Gegenionen besitzen. Auch sinkt der so bestimmte Verhornungsgrad, wenn der Gehalt an Natriumcarboxylatgruppen im Zellstoff steigt. Dies wird darauf zurückgeführt, daß Natriumcarboxylatgruppen im Vergleich zu protonierten Carboxylgruppen nur schwache H-Brücken ausbilden können und daß durch den osmotischen Effekt der Natriumionen der WRV-Wert steigt.

Die Untersuchungen von Scallan und Grignon⁵⁴ bestätigen diese Ergebnisse. Mit zunehmendem Carboxylgruppen-Gehalt und damit ansteigendem Quellwert steigen auch die Festigkeiten der aus diesen Zellstoffen gebildeten Blätter. Allerdings wurden die Festigkeitseigenschaften nicht nach einer Trocknung des Zellstoffs untersucht und mit denen aus initialfeuchten Zellstoffen verglichen. Untersuchungen von Scallan⁵⁵ zeigen zwar, daß über Carboxymethylierung eingeführte Carboxylatgruppen mit Na⁺ als Gegenion die durch einer Lufttrocknung bei 20 °C verursachte Verhornung vermindern können, aber auch hier wurden keine papiertechnologischen Parameter gemessen.

2.4.6 Inaktivierung der Faseroberfläche

Von einigen Autoren wird behauptet, daß es durch Alterung und durch Trocknung von Zellstoffen bei hohen Temperaturen zu einer Wanderung von Extraktstoffen an die Faseroberfläche kommt. Diese sich an der Oberfläche sammelnde Schicht aus Fettsäuren und Extraktkomponenten wird für deren Deaktivierung verantwortlich gemacht^{56,57,58,59}. Back⁶⁰ vermutet, daß der Verlust der Oberflächenzugänglichkeit der Fasern nach dem Recycling durch die Neuverteilung von in den Fasern befindlichen Fettsäuren zustande kommt. Zusätzlich kann solch ein Effekt durch die bei der Papierherstellung eingebrachten Harzsäuren unterstützt werden. Nissan⁶¹ unterstützt diese Hypothese und fügt hinzu, daß während der Papiertrocknung diese Vorgänge an der Faseroberfläche sehr schnell ablaufen. Von Christiansen⁶² wurde ein Überblick der Literatur über die Übertrocknung von Holz bzw. Zellstoff veröffentlicht. Zusammenfassend wird darin ausgesagt, daß die Inaktivierung der Faseroberfläche und damit die Verhinderung der Ausbildung von Wasserstoffbrücken während der Alterung

bzw. der Trocknung durch die Wanderung von Extraktstoffen an die Faseroberfläche verursacht wird. Die anderen Mechanismen, die die Oberflächenaktivität vermindern und die Bindungsfähigkeit verringern, wie die Reorientierung der Faseroberflächenstruktur oder das Schließen von großen und mittleren Poren während der Trocknung, werden allerdings ebenfalls diskutiert und für möglich gehalten.

Untersuchungen an mechanisch aufgeschlossenen Zellstoffen ergaben im Vergleich zu chemisch aufgeschlossenen einen geringeren Desaktivierungsgrad³⁴ durch die Trocknung. Dies stimmt allerdings nicht mit den Ergebnissen überein, die beim Trocknen von Holz beobachtet wurden. Diese Differenzen könnten durch die verschiedenen Trocknungsbedingungen oder durch viele andere Parameter hervorgerufen worden sein, die die Ergebnisse nicht vergleichbar machen. Ist der Grund für die Oberflächeninaktivierung die Belegung der Oberfläche mit Extraktstoffen, so müßten mechanisch aufgeschlossene Zellstoffe wegen ihrem hohen Extraktstoffgehalt stärker verhornen als chemisch aufgeschlossene. Dies widerspricht jedoch den Ergebnissen zahlreicher Untersuchungen.

Deshalb läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Verhornung durch Trocknung eher auf die Veränderungen der Faserstruktur zurückzuführen sein dürfte als auf das Migrieren von Extraktstoffen aus dem Faserinneren an die Oberfläche.

2.4.7 Veränderungen der Wasserstruktur durch Faser-Faser-Wechselwirkungen

Eine gegenseitige Beeinflussung zwischen Fasern und Wasser wird von verschiedenen Autoren^{63,64,65} diskutiert, aber aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen ist dieser Ansatz bisher noch nicht eindeutig abgeklärt.

Messungen der dielektrischen Werte von Zellstoffen mit der Mikrowellenspektroskopie und BET-Untersuchungen deuten darauf hin, daß durch die Alterung die Affinität der Cellulosefasern gegenüber Wasser sinkt und daß sich die für die Wassermoleküle zur Verfügung stehende Faseroberfläche verringert⁶⁶. Aber eine Erklärung für die Abnahme der Affinität der Cellulose-Faser gegenüber Wasser wird auch hier nicht gegeben.

Ausgehend von den Beobachtungen, daß Stoffe, die vor der Mahlung zum Zellstoff hinzugegeben werden, den Mahlgrad sowie die Mahlergie stark beeinflussen, wurde von Milichovsky⁶⁷ ein Modell entworfen, das die Mahlung von Zellstoffen vor allem als eine Veränderung der Hydratationssphäre der Cellulose beschreibt. Die strukturellen

Änderungen des Zellstoffs spielen bei dieser Theorie (SCHL-Theorie: structural changes in hydration layers) eine geringe Rolle. Der Autor gründet seine Theorie auf die dipolare Struktur des Wassermoleküls. Danach gibt es für die Wassermoleküle zwei Orientierungen, sich in der Hydratationssphäre anzuordnen. Dadurch entstehen entweder positive oder negative Potentiale an der Hydratationssphäre und somit attraktive oder repulsive Kräfte zwischen den hydratisierten Cellulosestrukturen. Durch die Mahlung wird an einigen Faseroberflächen eine Gleichrichtung der Wassermoleküle bewirkt, so daß sich die Oberflächen abstoßen und es dadurch zu einer Quellung des Zellstoffs kommt.

Aufgrund verschiedener Modelle^{68,69,70} wird das Wasser in mehrere „Arten“ unterteilt, allerdings sind die in der Literatur zu findenden Einteilungen sehr unterschiedlich. So beschreibt Goring⁷⁰ z. B. ein Modell, bei dem die Oberfläche von Cellulosefasern die entscheidende Rolle spielt. An der direkten Oberfläche der Cellulose können sich keine Wassercluster bilden. Begründet wird dies mit der Symmetrie der Cell-OH-Gruppen, die keine tetraedrische Koordination bilden können und somit auch nicht in die tridymitähnlichen Cluster eingebunden werden können. Dieser relativ dünnen Schicht folgt eine weitere, die zwar Cluster ausbilden kann, aber nicht in dem normalen Maße. Die letzte Schicht ist dann Wasser mit normaler Clusterbildung.

Allen Definitionen ist aber gemeinsam, daß es einen bestimmten Anteil an Wasser gibt, der völlig andere Eigenschaften als reines freies Wasser hat und aus diesem Grunde als gebundenes Wasser bezeichnet wird. Das Wasser, das die normalen Cluster bilden kann, wird hingegen als freies Wasser bezeichnet. Zwischen diesen beiden Arten definieren die Autoren mehrere Abstufungen, die man im wesentlichen folgendermaßen ordnen kann^{71,72}.

1. Non freezing bound water (W_{nf})
 - Primär gebunden
 - Sekundär gebunden
2. Freezing bound water (W_f)
3. Freies Wasser

Froix und Nelson⁷² schlagen für die Aufnahme von Wasser durch Cellulose folgendes Modell vor. Wird trockene Cellulose Feuchtigkeit ausgesetzt, so bilden die ersten Wassermoleküle sehr starke H-Brücken zu den nicht abgesättigten OH-Gruppen der Cellulosestränge aus. Während dieser Phase ist keine Quellung der Faser zu beobachten. Die Feuchtigkeitsaufnahme setzt sich solange fort, bis alle nicht an intercellulosischen H-Brücken beteiligten OH-Gruppen Wassermoleküle angelagert haben. Das so adsorbierte Wasser wird als primär gebundenes Wasser bezeichnet. Setzt sich die Feuchtigkeitsaufnahme weiter fort, so beginnt die Faser zu quellen. Dieser Punkt ist auch an den Adsorptionsisothermen zu erkennen, die wieder nach oben ansteigen. Es wird nun so viel Wasser aufgenommen, bis die amorphen Bereiche abgesättigt sind, die Faser quillt dabei immer weiter auf, wobei zusätzlich Hohlräume entstehen. Das Wasser, das an die innere Oberfläche der amorphen Phase gebunden ist, wird dabei als sekundär gebundenes Wasser bezeichnet.

Wird die Faser weiter befeuchtet, füllt das Wasser die Poren und Hohlräume, bis der Fasersättigungspunkt (FSP) erreicht ist. Dieses Wasser und das Wasser, das nach Erreichen des FSPs in das Lumen eindringt, wird als freies Wasser bezeichnet. Dieses Modell steht in Übereinstimmung mit einem Modell von Weise und Paulapuro⁷³. Ausgehend von feuchten Zellstoffproben stellten sie bestimmte Trockengehalte ein und bestimmten mittels DSC das non freezing bound water (W_{nf}) und das freezing bound water (W_f). Dabei stellten sie fest, daß beim langsamen Erwärmen zunächst nur das freie Wasser entfernt wird. Das W_{nf} wird erst ab Trockengehalten des gesamten Fasermaterials von ca. 60-70% entfernt. Bei diesen Trockengehalten ist kein freies Wasser mehr vorhanden. Ein ähnliches Ergebnis fanden auch Magne und Skau⁷⁴, die sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsisothermen aufnahmen. Krause und Thi⁷⁵ fanden, daß eine Vortrocknung von Zellstofffasern auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30% keine Abnahme an gebundenem Wasser bewirkt.

Der große Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes auf die physikalischen und technischen Eigenschaften der Cellulose bildet die Basis für die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Wasser. Das non freezing bound water steht dabei im Vordergrund. Allerdings differieren die in der Literatur angegebenen Werte sehr stark. Boesen⁷⁶ erörtere in einer Literaturübersicht die bis dahin erhaltenen Werte und kam zu dem Ergebnis, daß 0,12g/g Cellulose der beste Wert für Baumwolle wäre.

Allerdings variieren die Werte je nach Untersuchungsmethode, sie liegen zwischen 0,06 und 0,38 g/g. Auch andere Autoren⁷¹ geben stark unterschiedliche Werte an, ohne diese jedoch zu kommentieren. Carles und Scallan⁷⁷ berechneten aufgrund der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen einen Wert von 0,14g/g W_{nf} für Baumwolle. Für die Berechnung wird angenommen, daß das molare Verhältnis von Wasser zu Hydroxylgruppen 1 ist. Nakamura et al.⁷⁸ berechnen aus ihren Werten, daß zwischen 3 und 3,5 Wassermoleküle pro AHG-Einheit der amorphen Phase gebunden werden, allerdings sind die von ihnen benutzten Kristallinitätswerte sehr gering, z.B. 52% für Baumwollinters. Setzt man höhere Werte für den KI ein, so erhält man auch höhere Werte für die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle pro AHG-Einheit. Wird die Zugänglichkeit der gesamten Probe bestimmt, so erhalten sie ähnliche Werte wie Carles und Scallan (40%). Die bei Goring⁷⁰ angegebenen Werte für die Zugänglichkeit sind dagegen wesentlich niedriger (17-23%).

Die für Zellstoffproben gefundenen Werte liegen deutlich höher als die für Baumwolle. Carles und Scallan⁷⁷ finden hier Werte von 0,3-0,33g/g Zellstoff. Aus diesen Werten bestimmen sie die zugängliche Oberfläche, die mit über 1200-1400m²/g Zellstoff deutlich über den in der Literatur üblichen Werten von 200-350m² liegt. Allerdings ist hier eher die innere Oberfläche der amorphen Phase gemeint (vgl. Froix und Nelson⁷²) und nicht die innere Oberfläche des Porensystems, welche durch die Messungen bestimmt wurde. Nelson⁷¹ erhält durch DSC-Messungen nur 0,21-0,255g/g insgesamt gebundenes Wasser, wohingegen Weise⁷³ ebenfalls mit DSC-Messungen 0,35-0,4 g/g W_{nf} bzw. 0,67-0,82 gesamt gebundenes Wasser findet. Berechnungen der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen analog Carles und Scallan können bei Zellstoffproben wegen der Uneinheitlichkeit nicht durchgeführt werden.

Von Seth und Page⁷⁹ wurde versucht, die Stärke der Faser-Faser-Bindung (bond shear strength per unit bonded area) bei vor der Blattbildung getrockneten Zellstoffen über die sogenannte Page-Gleichung zu bestimmen, die die mechanische Festigkeit von Faservliesen beschreibt. Das Festigkeitsverhalten von Blättern wird neben den Festigkeiten der Einzelfasern insbesondere durch die Anzahl und Stärke der Faser-Faser-Bindungen bestimmt. Verändert sich eine dieser drei Eigenschaften, so verändert sich auch die Festigkeit von daraus hergestellten Blättern oder Papier. Durch die Page-Gleichung wird eine semiempirische Beziehung zwischen diesen Faktoren hergestellt.

Die Faser-Faser-Bindungsstärke sinkt nach dieser Untersuchung durch eine vorhergehende Trocknung um 46 % und die Anzahl der Faser-Faser-Bindungen nimmt um ca. 30 % ab. Diese Werte gelten jedoch nur, wenn die bei der Page-Gleichung gemachten Annahmen anwendbar sind (1. Die Fasern sind gerade und besitzen keine Bruch- und Knickstellen; 2. Der Elastizitätsmodul der Fasern ist über die ganze Faserlänge konstant; 3. Das aus den Fasern hergestellte Papier enthält keine Fehlstellen). Es wird jedoch bezweifelt, daß die Annahme zutrifft, daß der Elastizitätsmodul bei getrockneten Zellstoffen genauso groß ist wie bei nie getrockneten Zellstoffen. Der makroskopisch bestimmte Elastizitätsmodul ändert sich außerdem gravierend, falls Fehlstellen im Blatt oder an den Fasern auftauchen. Der Verdacht besteht, daß die Anzahl und Art der Fehlstellen bei getrockneten Zellstoffen höher ist und damit der E-Modul verändert wird. Daraus würde folgen, daß in Realität die Faser-Faser-Bindungsstärke nicht so stark abfällt wie anhand der Page-Gleichung berechnet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Page-Gleichung nicht auf schon einmal getrocknete Zellstoffe anwendbar ist, da die Randbedingungen, unter denen die Gleichung Gültigkeit besitzt, nicht zutreffen.

2.4.8 Zusammenfassung

Dieser Überblick über den in der Literatur dokumentierten Kenntnisstand erhärtet die Vermutung, daß der Verlust der Festigkeitseigenschaften beim Trocknen/Rezyklieren von Zellstoff vorwiegend durch eine Abnahme der Faserflexibilität und/oder durch Veränderungen der Oberflächeneigenschaften der Fasern zustande kommt.

Für chemisch aufgeschlossene Zellstoffe ist es plausibel anzunehmen, daß durch die Trocknung parallel zur Ausbildung von zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen eventuell eine von Akim³⁹ postulierte Umwandlung der amorphen Phase der Cellulose in einen glasigen Zustand erfolgt, so daß von einer neuen Phase gesprochen werden kann. Bisher konnte dies jedoch noch nicht ausreichend experimentell bewiesen werden. Arbeiten von Jayme/Hunger⁸⁰, die das Problem mikroskopisch angegangen sind, deuten jedoch stark auf einen solchen Mechanismus hin. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen fand man, daß sich die Verhornung in einer Verbänderung, also in einer Zusammenlagerung der ursprünglich individualisierten kleinsten Strukturelemente der

Cellulose – die Mikrofibrillen – zu größeren Einheiten zeigt, wodurch die dem Wasser zugängliche innere und äußere Oberfläche verringert wird.

Aufgrund dieser Modellvorstellungen kann man eine Strategie entwerfen, wie die Verhornungsneigung von Zellstoffen reduziert werden könnte.

2.5 Methoden zur Verringerung des Verhornungseffekts

Da die Verhornung einen großen Einfluß auf nachfolgende Zellstoff oder Cellulose verarbeitende Schritte ausübt, hat man schon sehr früh angefangen nach Methoden zu suchen, die Verhornung zu vermindern bzw. die papiertechnologischen Eigenschaften von rezyklierten Faserstoffen zu verbessern.

Folgende Verfahren werden in der Literatur diskutiert:

2.5.1 Faserlängen-Fraktionierung des Zellstoffs

Die mechanische Fraktionierung ist in Deutschland eine gebräuchliche Methode, um Recycling-Zellstoff eine höhere Qualität zu verleihen. Dabei wird nur die Langfaser-Fraktion weiter verarbeitet und gemahlen, was insgesamt zu besseren Produkteigenschaften und zu deutlichen Energieeinsparungen führt⁸¹. Der wesentliche Effekt liegt aber hier in der größeren mittleren Faserlänge, die sich günstig auf die Papierfestigkeiten auswirkt.

2.5.2 Behandlung der Zellstoffe mit Aminen oder Alkali

Nach Klunness⁸² und Bath⁸³ sind Lösungen von Natriumhydroxid die am häufigsten benutzten Mittel für die Behandlung von verhornten Fasern. Durch die erhöhte Quellwirkung der Hydroxylionen werden die Fasern flexibler und weicher. Es wurde gefunden, daß eine 30 minütige Behandlung mit 3 %iger NaOH bei 70 °C die Verhornung zum großen Teil wieder aufhebt. Mechanistisch wird dies durch die Deprotonierung von Carboxylgruppen erklärt, da solche Carboxylatgruppen die Quellung fördern. Natürlich spielt auch das große Quellvermögen der Natronlauge für die Cellulose selbst eine große Rolle.

2.5.3 Zusatz von weichmachenden Chemikalien vor der Trocknung

Higgins und McKenzie⁸⁴ zeigten, daß der Zusatz von Sucrose oder Glycerin vor der Trocknung des Zellstoffes die Verhornung unterbinden kann (allerdings nur, wenn beide Stoffe im Überschuß vorhanden sind). Auch das Hinzufügen von Detergentien vor der Trocknung, wie z. B. von mit längerkettigen Alkylresten versehenen Polyoxyethylenen, vermindert die Verhornung⁸⁵. Allerdings geschieht dies laut Literatur^{86, 31} nur beim ersten Trocknungszyklus.

2.5.4 Lösungsmittelaustausch vor der Trocknung

Eine sehr wirksame, aber technisch kaum praktikable Methode, die Verhornung zu verringern, ist die Trocknung aus organischen statt aus wäßrigen Medien⁸⁷. Dies kann nur durch einen vorhergehenden schrittweisen Austausch des Wassers durch ein weniger polares Lösungsmittel geschehen.

2.5.5 Verstärkte Mahlung der verhornten Zellstoffe

Die Mahlung, die eine gute Methode ist, um die Eigenschaften von Papier aus recycelten Zellstoffen zu verbessern, verursacht aber auch gleichzeitig eine schlechtere Entwässerbarkeit der Zellstoffe. Szwarcztajn et al.⁸⁸ z. B. versuchten, die Eigenschaften von getrockneten Zellstoffen durch Mahlung zu verbessern. Sie mahlten den rezyklierten Zellstoff nach jedem Zyklus, bis das Maximum der Reißfestigkeit erreicht wurde. Dabei trat ein Feinstoffverlust von bis zu 70 % auf. Das Faser-Faser-Bindungsvermögen des Original-Feinstoffs hingegen kann, wenn dieser erst einmal verhornt ist, durch Mahlen nicht wiederhergestellt werden⁸⁸. Die negativen Begleiterscheinungen der Mahlung wurden auch von anderen Autoren beobachtet^{89,90}. Außerdem sind Recycling-Fasern sehr brüchig und brechen deshalb bei der Mahlung in größerem Maße anstatt zu defibrillieren. Demzufolge kann der Einsatz von Recycling-Fasern im Papier auch nicht unbegrenzt gesteigert werden. Deshalb schlug Götsching⁹¹ bei Überschüssen an Recycling-Zellstoffen vor, diese entweder der thermischen Verwertung zuzuführen oder Recycling-Zellstoff bei der Papierherstellung immer wieder mit frischen Zellstoffen zu mischen, um so ein Mindesteigenschaftsniveau der Papiere zu erreichen.

2.5.6 Alternative Methoden zur Verringerung der Verhornungsneigung

Betrachtet man die bisherige Praxis und gemachte Vorschläge, erweist sich, daß die herkömmlichen Methoden, die Festigkeitseigenschaften von rezyklierten Zellstoffen zu erhöhen, an ihre Grenzen stoßen, so daß ein Bedarf an Verfahren besteht, Zellstoffe so zu behandeln, daß daraus wieder Papiere mit hohen Festigkeiten hergestellt werden können. Es ist notwendig, neue Systeme zu entwickeln, die entweder die Verhornungsneigung von Cellulose-Faserstoffen vermindern, oder die rezyklierten Fasern so verändern, daß daraus wieder Zellstoffe entstehen, die den Papieren vergleichbare Festigkeitseigenschaften verleihen, wie sie bei Papieren aus frischen Faserstoffen anzutreffen sind.

2.5.6.1 Chemische Modifizierung von Zellstoff

Ein spezieller Weg, die durch die Trocknung verursachte Verhornung zu vermindern, ist die chemische Modifizierung des Zellstoffs vor der Trocknung. In der Literatur werden einige Verfahren beschrieben, wie man über eine gezielte Derivatisierung zu niedrigen Substitutionsgraden Zellstoffe mit geringerer Verhornungsneigung erhält. Dazu gehören die Umsetzungen mit Chloressigsäure^{31,53}, mit Acrylnitril^{92,93,94} und die Veresterung⁹⁵. Durch diese Derivatisierungen werden Spacer-Gruppen in den Zellstoff eingefügt, die ein Ansteigen der Bindungen zwischen den Mikrofibrillen aufgrund während der Trocknung zusätzlich entstehender Wasserstoffbrücken verhindern (siehe Abb. 16).

Diese sollen aber nicht die Bildung von Wasserstoff-Brücken zwischen den Fasern beim Trocknen verhindern – diese braucht man schließlich bei der Festigkeitsentwicklung von Papier – sondern sie sollen lediglich dazu führen, daß sich keine größeren Bereiche mit Wasserstoff-Brücken ausbilden, die dann beim Wiederanfeuchten durch Wasser nicht mehr gequollen werden können.

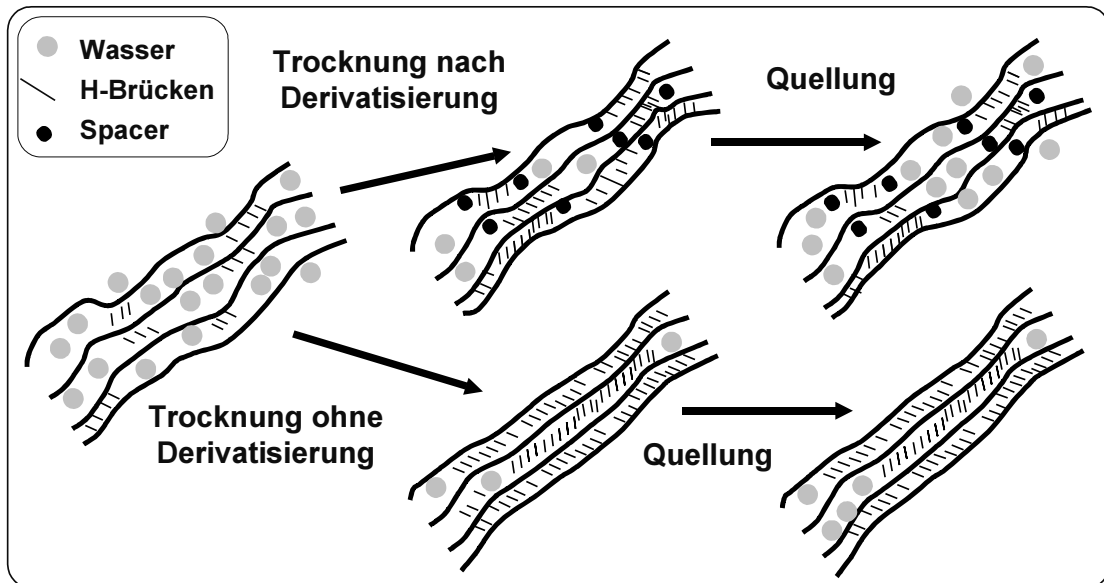


Abb. 16: Mechanismus der Verhornungsverminderung

Aus verschiedenen Gründen haben sich bisher Verfahren der chemischen Modifizierung aber nicht durchsetzen können. Dies gilt z. B. für die Acetylierung, die in Pyridin durchgeführt wurde, was für Papierzellstoffe in der technologischen Praxis nicht durchführbar ist. Die Derivatisierung mit Acrylnitril führt zu Zellstoffen mit u.a. sehr guten dielektrischen Eigenschaften und hoher thermischer Stabilität, so daß diese Zellstoffe zur Herstellung von Kondensatorpapieren eingesetzt wurden, während die geringere Verhornungsneigung dieser modifizierten Zellstoffe bisher technisch nicht genutzt wird. Ein Grund dafür könnte in der schlechten Wasserlöslichkeit von Acrylnitril liegen, so daß man bei der Modifizierung zur Erlangung von höheren Derivatisierungsgraden gezwungen ist, ein Zweischnittverfahren anzuwenden.

Das Ziel dieser Arbeit war es nun, nach anderen Modifizierungen von Zellstoffen zu suchen, die ebenfalls die Verhornungsneigung herabsetzen und gleichzeitig nicht die Nachteile der oben beschriebenen Systeme aufweisen. Eine weitere Aufgabe war die Untersuchung der aufgrund einer solchen Modifizierung eintretenden Veränderungen der papiertechnologischen Eigenschaften.

3 Derivatisierung der Zellstoffe

3.1 Rahmenbedingungen für die chemische Modifizierung

Aus ökonomischen Gründen sollte die Modifizierung der Faserstoffe nach Möglichkeit in einen schon bestehenden Zellstoff herstellenden und verarbeitenden Prozeß eingebunden werden. Bedingt durch die Problemstellung ergeben sich theoretisch folgende drei Möglichkeiten:

1. Modifizierung während des Holzaufschlusses
2. Modifizierung während der Bleiche
3. Modifizierung während der Papierherstellung

Aus verschiedenen Gründen wurde die zweite Möglichkeit als am erfolgversprechendsten betrachtet. So sind z. B. viele potentielle Verbindungen, die mit dem Zellstoff reagieren könnten, in ihrer reaktiven Form unter den Bedingungen des Holzaufschlusses (Temperaturen bis 180 °C) nicht stabil genug, so daß viele – nicht überschaubare – Nebenreaktionen im System zu erwarten wären. Diese könnten den Umsatz stark erniedrigen und vor allem die Analytik und die eindeutige Zuordnung der Effekte auf die tatsächlich stattgefundenen Veränderungen im Faserstoff erschweren. Eine Modifizierung während der Papierherstellung schien ebenfalls nicht praktikabel, da unter diesen Bedingungen (neutrale Fahrweise; Stoffdichte kleiner 1%, Wechselwirkung mit in dem System vorhandenen Hilfs- und Störstoffen) eine vernünftige Derivatisierung des Zellstoffs kaum stattfinden kann. Während oder nach der Bleiche sind die Bedingungen jedoch sehr viel günstiger. Die – je nach Verfahren – relativ hohen Stoffdichten und Verweilzeiten, die Fahrweise im alkalischen Milieu und die moderaten Temperaturen von max 95 °C während z. B. einer Peroxid-Bleichstufe erschienen am ehesten geeignet, um Zellstoffe chemisch modifizieren zu können.

3.2 Mögliche chemische Modifizierungsreaktionen

Ausgehend von den in Kap.1 erläuterten Voraussetzungen gibt es die verschiedensten Möglichkeiten, chemische Gruppen in einer Ein-Stufen-Reaktion im wässrigen alkalischen Milieu in das Porensystem der Zellstoff-Fasern einzuführen. Einige sind in Abb. 17 und Abb. 18 aufgeführt.

Alle in den zwei Abbildungen 17 und 18 schematisch aufgeführten Verfahren zur Derivatisierung von Cellulose sind in der Literatur beschrieben und werden bzw. wurden teilweise auch großtechnisch angewandt, allerdings ausnahmslos mit einer anderen Zielrichtung.

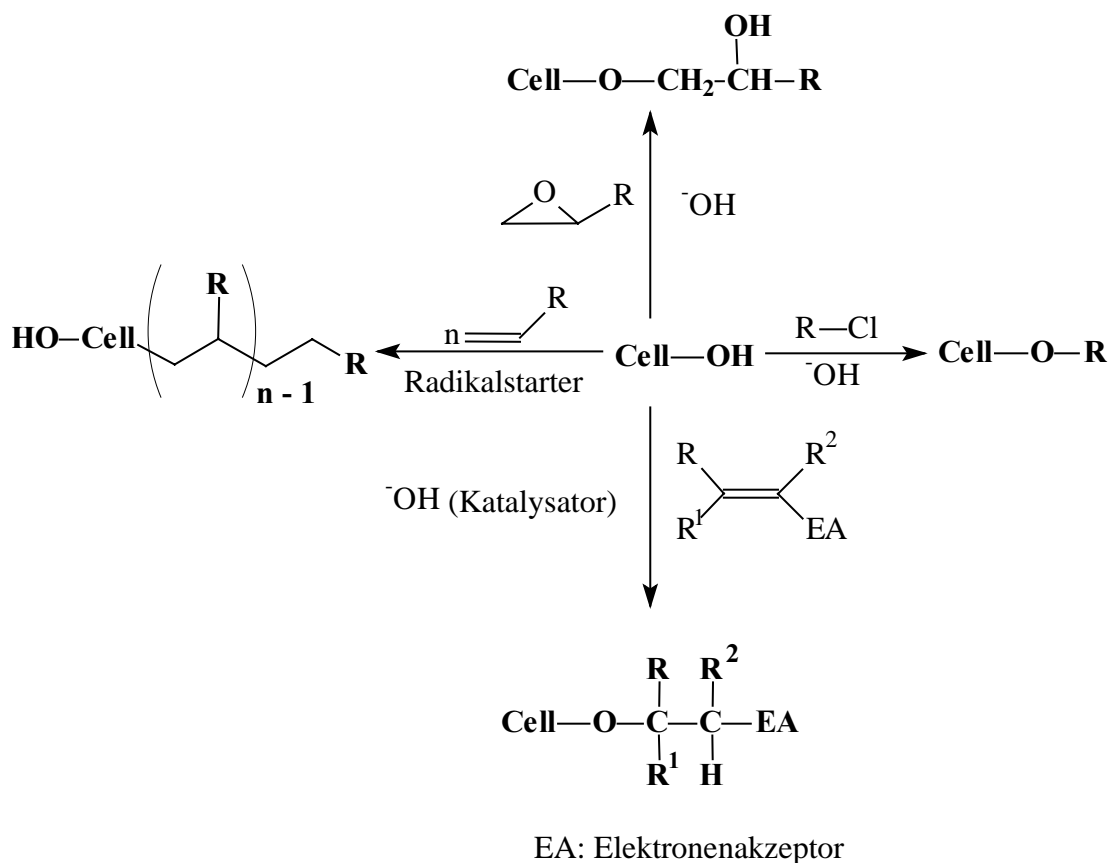


Abb. 17: Möglichkeiten der einstufigen Derivatisierung von Zellstoff im wässrigen Milieu I

Die Umsetzung von Cellulose z. B. mit Ethylenoxid oder Propylenoxid (Abb. 17, oberer Weg) führt zu der bekannten Hydroxyethylcellulose bzw. Hydroxypropylcellulose. Der Einsatz von gering derivatisierten Hydroxyalkylcellulosen als Zellstoff für die

Papierindustrie wurde ebenfalls schon patentiert^{96,97}, da herausgefunden wurde, daß damit Blätter mit hohen Festigkeitseigenschaften erhalten werden können. Zusätzlich wird auch von einer Verbesserung der Mahlbarkeit berichtet. Nach einer Synthesevorschrift von Didwania⁹⁸ wird der Zellstoff hierbei in 5 %iger Natronlauge 30 min eingeweicht, im Anschluß bis auf eine Stoffdichte von ca. 30 % abzentrifugiert und danach im Vakuum flüssiges Ethylenoxid zudosiert. Auf diese Weise modifizierte Zellstoffe wurden jedoch nicht synthetisiert und auf ihre Verhornungseigenschaften untersucht, weil die Synthese nicht in einem Schritt durchführbar ist, die Natronlaugekonzentration von 5 % relativ hoch ist und weil mit Oxiran ein sehr giftiger, hochentzündlicher und mutagen wirkender Stoff einzusetzen wäre.

Die guten Festigkeitseigenschaften werden bei den von Didwania⁹⁸ angewandten hohen Derivatisierungsgraden nur erhalten, falls diese derivatisierten Zellstoffe zusammen mit einem großen Anteil an unbehandeltem Zellstoff gemahlen werden und danach die Blattbildung erfolgt. Die Mahlung des modifizierten Zellstoffs allein, bei dem es sich im wesentlichen um niedrig substituierte Hydroxyethylcellulose handelt, führt zu einem Stoff, der kaum noch in Faserform vorliegt. Da die modifizierten Zellstoffe sich extrem leicht mahlen lassen, erhält man bei gemeinsamer Mahlung bei einer bestimmten Mahldauer ein Gemisch, das sehr hochgemahlene modifizierte und nur gering gemahlene unmodifizierte Zellstoffe enthält. Bei der Blattbildung fungiert das sich aus der Hydroxyethylcellulose bildende faserige Hydrogel als Bindemittel, das die Faser-Faser-Bindung verstärkt.

Die Derivatisierung von Zellstoff mit chlororganischen Verbindungen (Abb. 17, rechter Weg) scheidet auch aus, da mit Ausnahme von Chloressigsäure die Löslichkeit der in Frage kommenden Verbindungen in Wasser nur sehr schlecht ist, hohe NaOH-Konzentrationen verwendet werden müssen und das Abwasser stark mit chlororganischen Verbindungen belastet wird.

Die radikalische Pfropfung des Zellstoffs mit Cer(IV)nitrat als Radikalstarter (Abb. 17, linker Weg) kam aufgrund der dabei auftretenden Weißgradverluste bei ligninhaltigen Zellstoffen ebenfalls nicht in Frage.

Bei den in Abb. 17 aufgeführten Reaktionen erschien also nur die im unteren Teil zu sehende Modifizierung mit Doppelbindungen enthaltenden Molekülen, die

Elektronenakzeptorgruppen in α -Stellung besitzen, als geeignet. Dabei wurde auch unter den in Abb. 18 aufgeführten Reaktionen nur die Modifizierung mit Aziridinen in die engere Wahl genommen, da aus der Literatur bekannt war, daß diese Verbindungen unter relativ milden Bedingungen mit der Cellulose reagieren.

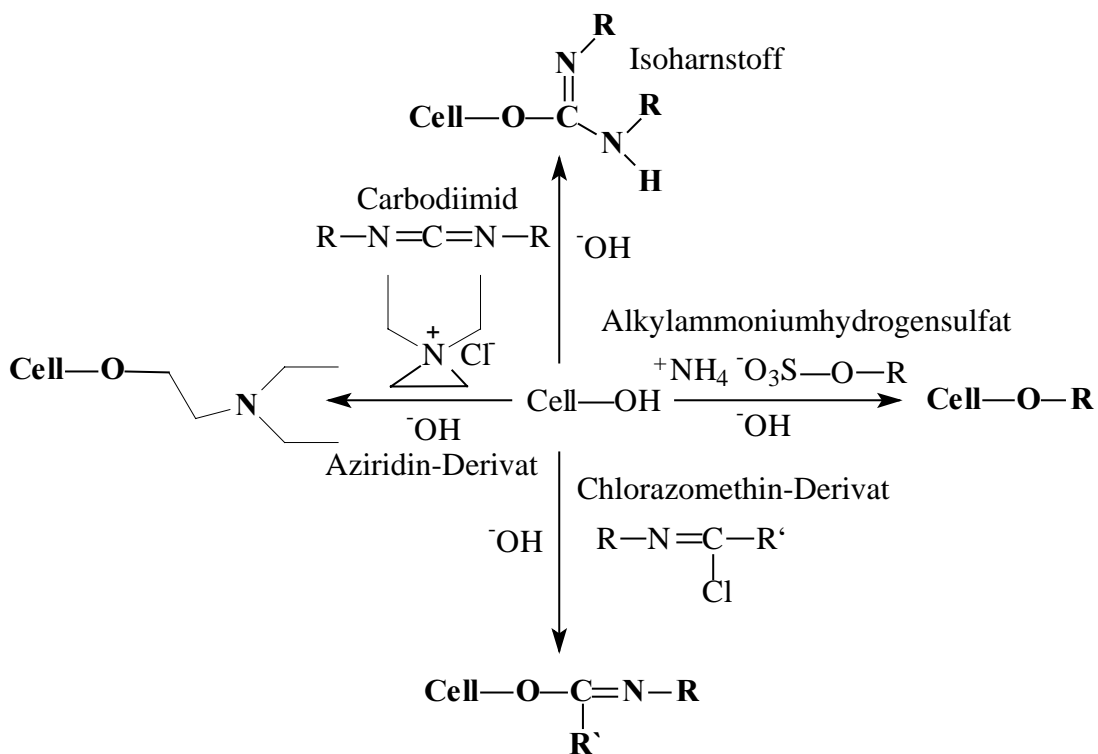


Abb. 18: Möglichkeiten der einstufigen Derivatisierung von Zellstoff im wäßrigen Milieu. II

3.2.1 Gewählte Modifizierungswege

Die letzteren Umsetzungen haben den Vorteil, daß damit die Reaktionen unter relativ milden Bedingungen durchführbar sind und so eine Schädigung der Faserstoffe während der Reaktion vermieden werden kann, und daß die Reagenzien über stabile Etherbindungen an die Zellstoffe gebunden werden, so daß keine Abspaltung von Molekülen bei der Papierherstellung bzw. beim Deinking zu erwarten ist. Daher wurden diese Wege zur Modifizierung von Zellstoffen gewählt.

Die beiden aufgrund dieser Überlegungen in die engere Wahl gezogenen Reaktionswege sind in Abb. 19 nochmals schematisch dargestellt.

Es handelt sich dabei zum einen um die Umsetzung von Zellstoff mit reaktiven ungesättigten Verbindungen (Abb. 19, oberes Schema). Nach diesem Verfahren wurde der Zellstoff mit Acrylamid, Dimethylacrylamid und Hydroxymethylacrylamid umgesetzt. Diese Monomere wurden gewählt, da sie eine Reihe von Vorteilen bieten: sie sind gut wasserlöslich, billig und weniger giftig als Acrylnitril. Außerdem ist bei diesen Verbindungen eine positive Wirkung auf die Festigkeitswerte der Papiere wegen der Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und der Ähnlichkeit zu Trockenfestmitteln (z. B. Polyacrylamide) zu erwarten.

Zum Anderen wurden N-(2-Chloralkyl)-amin-Derivate eingesetzt. Dabei reagiert das sich unter alkalischen Bedingungen in situ bildende Aziridiniumion mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, wobei hier der Einfluß der Derivatisierung mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid und mit 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid auf die Zellstoff- und Papiereigenschaften betrachtet werden sollte (Abb. 19, unteres Reaktionsschema). Die Reaktion, die zur Darstellung von wasserlöslichen Cellulosederivaten 1930 erstmalig beschrieben und patentiert wurde⁹⁹, führt zur Bildung von Diethylaminoethylcellulose, die in ihrer hoch derivatisierten Form als Chromatographiematerial^{100,101} für die Trennung von Proteinen¹⁰² und Aminosäuren¹⁰³ benutzt wird.

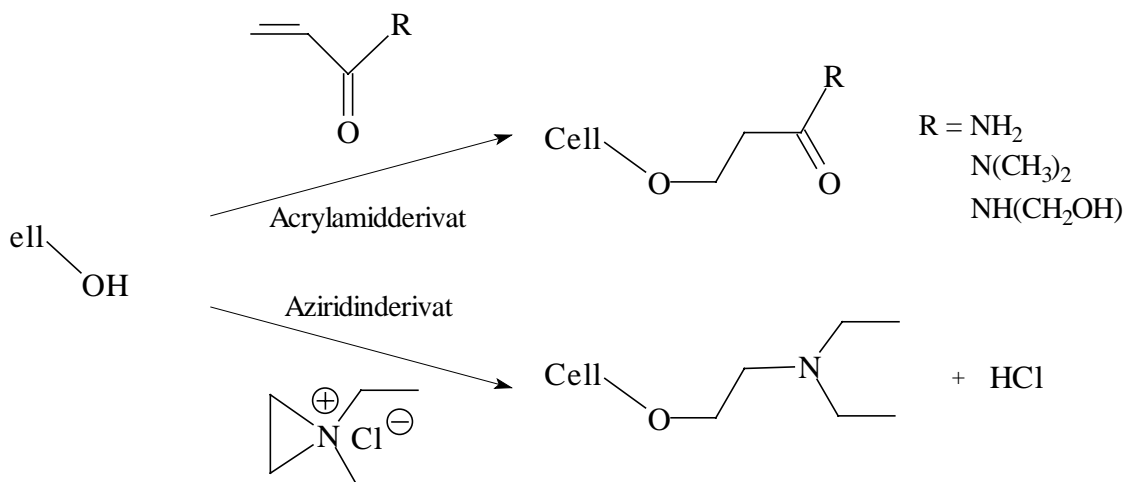


Abb. 19 Durchgeführte Derivatisierungen:

Im oberen Teil: Umsetzung von Zellstoff mit Acrylamid, Dimethylacrylamid bzw. Hydroxymethylacrylamid

Im unteren Teil: Umsetzung von Zellstoff mit Diethylaziridiniumchlorid

3.3 Michaelanaloge Umsetzungen von Zellstoff mit Acrylamidderivaten

In Abb. 20 sind die möglichen Reaktionen von Acrylamidderivaten im System Wasser / Natronlauge / Zellstoff schematisch dargestellt.

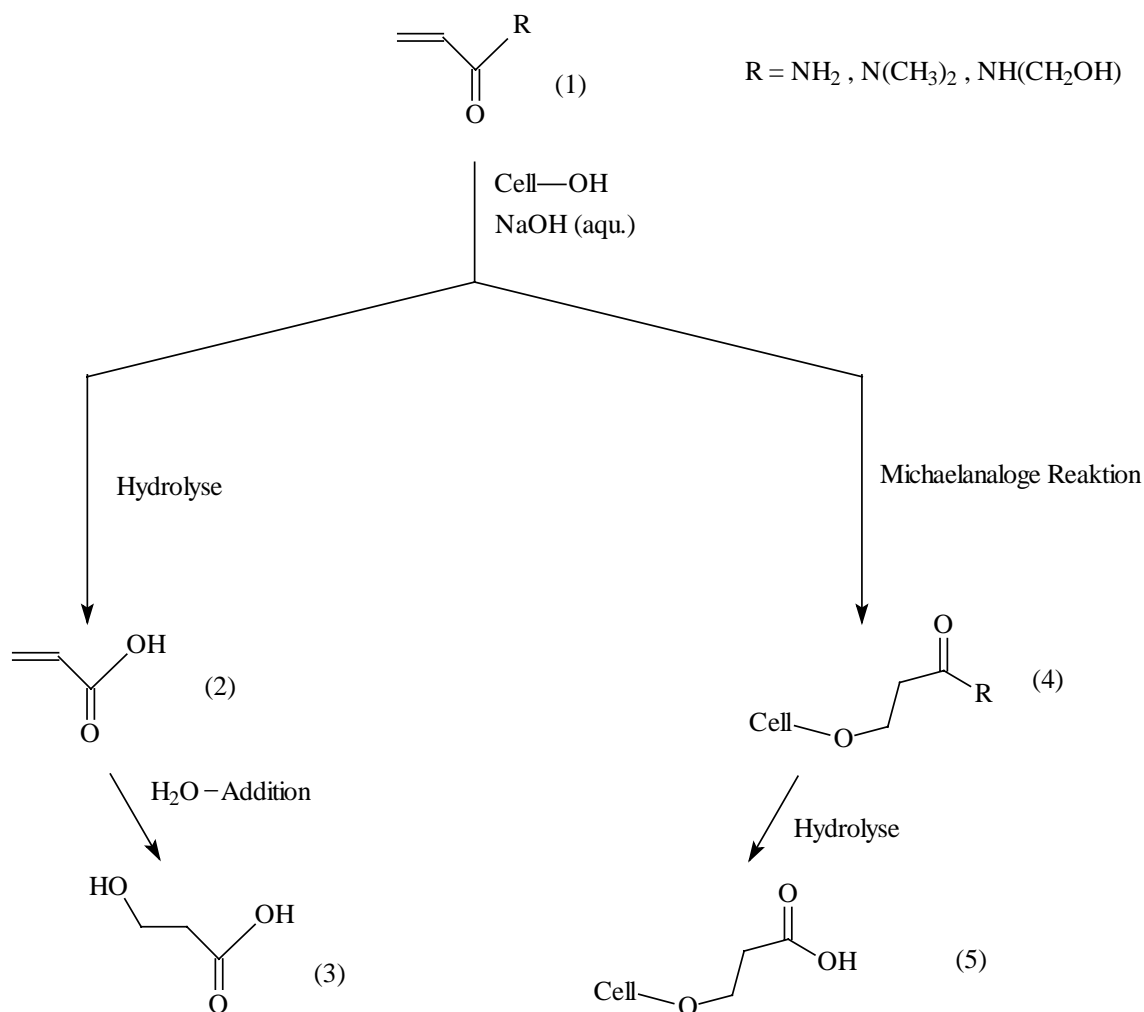


Abb. 20: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen von Acrylamidderivaten im System Wasser / Natronlauge / Zellstoff

Doppelbindungen mit Elektronenakzeptorgruppen in α -Stellung reagieren unter basischer Katalyse michaelanalog mit den OH-Gruppen der Cellulose. Werden Acrylamidderivate als Michael-Akzeptoren eingesetzt, so erhält man bei der Reaktion mit Zellstoff Derivate der Carbamoylcellulose (Abb. 20, 4). Da Acrylamid insbesondere bei höheren Natronlauge-Konzentrationen nicht stabil ist, entstehen bei dieser Reaktion

verschiedene Hydrolyseprodukte. So kann das Monomere mit wäßriger Natronlauge zum Natriumsalz der Acrylsäure (Abb. 20, **2**) oder zum β -Hydroxypropionsäureamid reagieren^{104,105}, die entweder überhaupt nicht oder im Falle der Acrylsäure nur sehr schlecht mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren. Die vollständige Hydrolyse zur β -Hydroxypropionsäure (Abb. 20, **3**) ist selbstverständlich auch möglich.

Des Weiteren können natürlich auch die Säureamidgruppen der Carbamoylcellulose während der Reaktion teilweise hydrolysieren, so daß ebenfalls Carboxyethylgruppen (Abb. 20, **5**) am Zellstoff gebildet werden.

Da das Proton in α -Stellung zur Säureamid-Gruppe in der Carbamoylcellulose leicht acid ist, kann es bei sehr hohen Natronlauge-Konzentrationen auch vorkommen, daß eine Abspaltung des Acrylamids aus der derivatisierten Cellulose, also eine Rückreaktion, stattfindet¹⁰⁶ (siehe Abb. 21). Diese tritt aber nur bei sehr hohen Natronlaugekonzentrationen auf und ist deshalb bei den in dieser Arbeit durchgeführten Modifizierungen nicht von Bedeutung.

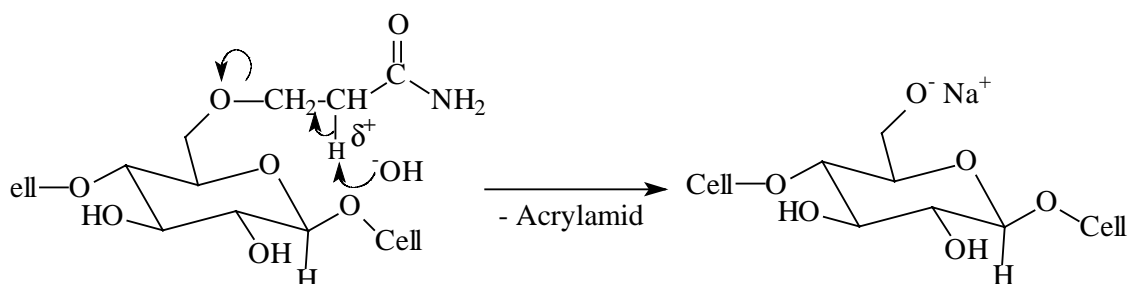


Abb. 21: Alkalisch initiierte Abspaltung von Acrylamid aus der Carbamoylcellulose

3.3.1 Umsetzung von Zellstoff mit Acrylamid

Die Derivatisierung der Zellstoffe mit Acrylamid, Hydroxymethylacrylamid bzw. Dimethylacrylamid erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von Frick et al.^{104,105} und Reinhardt et al.¹⁰⁶, die Textilien mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil¹⁰⁵ herstellen bzw. einen alternativen Weg zur Darstellung von Carboxyethylcellulose aufzeigen wollten. In diesen Arbeiten wurden Umsetzungen von Baumwolle mit Acrylamid entweder in Lösungen aus Wasser / Isopropanol / NaOH und / oder hohen Natronlauge-Konzentrationen durchgeführt. Bei Zellstoffen für die Papierindustrie sind diese Methoden jedoch nicht geeignet, da zum einen hohe Natronlaugekonzentrationen einen

großen Teil der erwünschten Polyosen aus den Zellstoffen herauslösen und damit die Festigkeiten der daraus hergestellten Papiere erniedrigen, und zum anderen die Verwendung von Isopropanol-Wasser-Gemischen als Lösungsmittel technologisch nicht praktikabel ist.

Deshalb wurde der Zellstoff in dieser Arbeit nach einer neu erarbeiteten Methode umgesetzt, die im rein wäßrigen Milieu durchgeführt wird und mit einer geringen NaOH-Konzentration auskommt (siehe Kap. 8.2.1).

3.3.1.1 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Derivatisierung mit Acrylamid

Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Modifizierung von Fichtensulfitzellstoff mit Acrylamid ist in Abb. 22 zu sehen. Man stellt fest, daß schon bei geringen Reaktionszeiten ein Maximum des durch den ermittelten Stickstoff-Gehalt charakterisierten Derivatisierungsgrades an Amidgruppen erreicht ist. Dabei ist das Maximum bei den bei 80 °C durchgeführten Versuchen schon nach etwa 15 min Reaktionszeit erreicht, während dafür bei 60 °C 30 min benötigt werden.

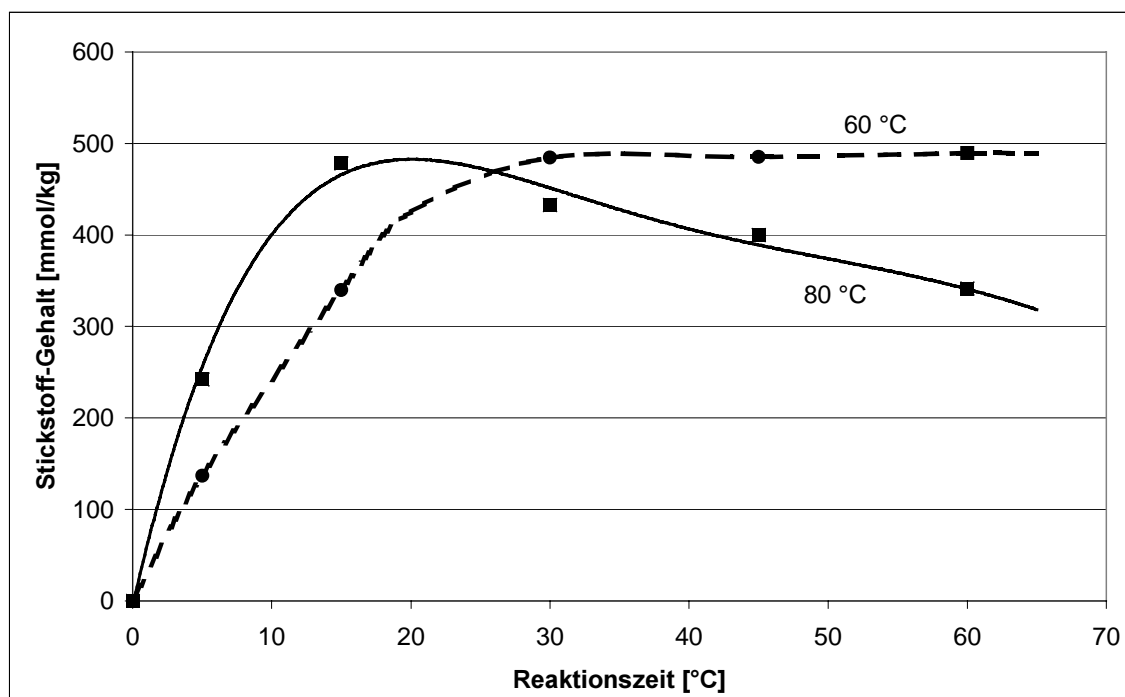


Abb. 22: Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion von Acrylamid mit Fichtensulfitzellstoff

Das spätere Absinken des Stickstoff-Gehaltes bei den bei 80 °C umgesetzten Zellstoffen ist auf die in Kap.3.3 beschriebene Hydrolyse der Säureamidgruppen zurückzuführen. Dies bedeutet, daß der Derivatisierungsgrad mit zunehmender Reaktionszeit auch weiterhin ansteigt, die zusätzlich eingeführten Gruppen aber nicht als Zunahme des Stickstoff-Gehaltes registriert werden, da gleichzeitig durch die Hydrolyse Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten wird. Dies machen Messungen der Carboxylgruppen (Methylenblau-Methode) im Zellstoff deutlich. Man sieht in Abb. 23, daß mit zunehmender Reaktionszeit die Zahl der gebildeten Carboxylgruppen ansteigt und daß die Summe der beiden gemessenen Größen (Stickstoff-Gehalt, Carboxylgruppen-Gehalt) trotz Abnahme des Stickstoff-Gehaltes weiterhin größer wird.

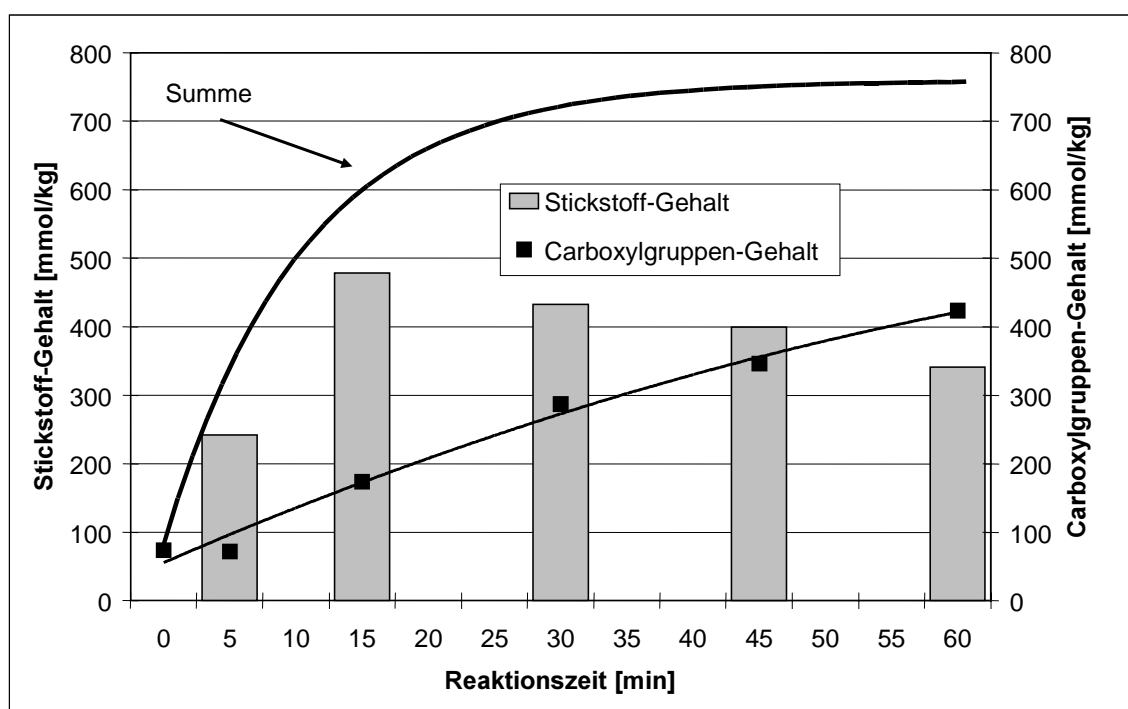


Abb. 23: Entwicklung des Stickstoff- und Carboxylgruppen-Gehaltes mit zunehmender Reaktionsdauer

3.3.1.2 Einfluß der eingesetzten NaOH-Konzentration und der Zugabemenge an Acrylamid

Der Stickstoff-Gehalt als Funktion der Zugabemenge an Acrylamid und der Natronlauge-Konzentration ist in Abb. 24 dargestellt. Man sieht, daß bei gleicher Zugabemenge an Acrylamid zum Zellstoff die Derivatisierung bei einer Natronlaugekonzentration von 2 % deutlich höher ist als bei der Umsetzung in

Anwesenheit von 0,5 %iger Natronlauge. Dies ist durch die größere Aktivierung der Hydroxylgruppen des Zellstoffs bei höheren Natronlaugekonzentrationen zu erklären. Es ist auch wahrscheinlich, daß durch eine erhöhte Natronlaugekonzentration der Zellstoff gequollen und damit eine größere Anzahl an Hydroxylgruppen für das Acrylamid zugänglich wird.

Eine Modifizierung des Zellstoffs mit hohen Natronlaugekonzentrationen ist jedoch nicht wünschenswert, da dadurch auch größere Mengen an Polyosen und niedermolekularen Kohlenhydraten herausgelöst werden und somit die Ausbeute an Zellstoff vermindert wird.

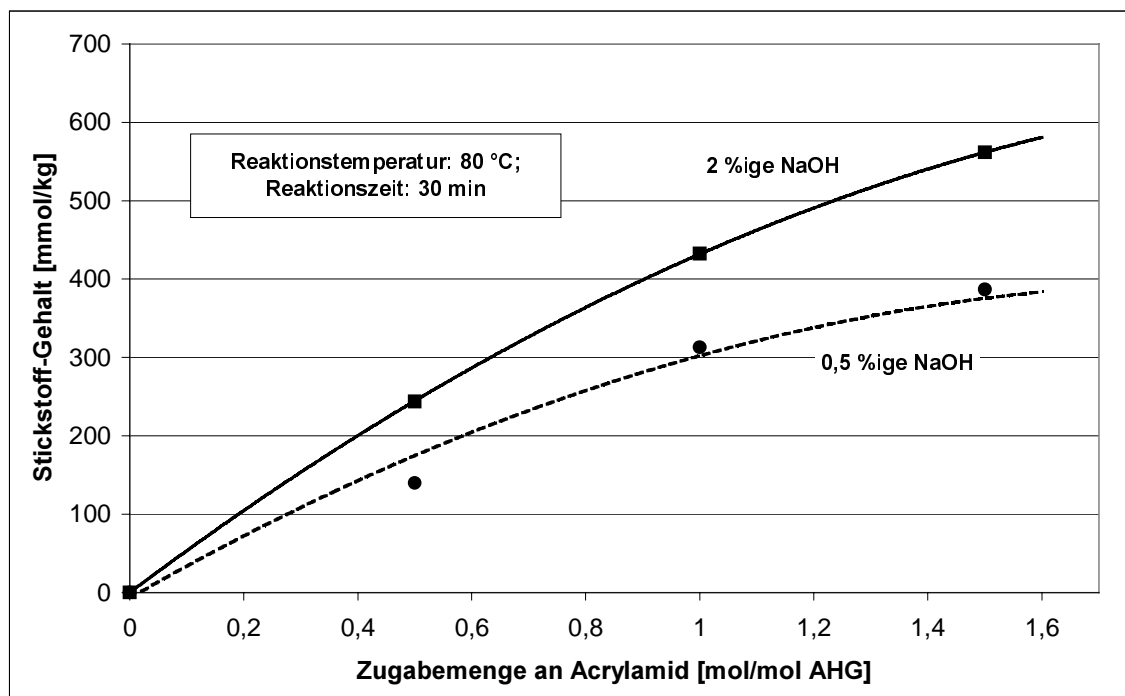


Abb. 24: Entwicklung des Stickstoff-Gehaltes in Abhängigkeit von der Zugabemenge an Acrylamid und der Natronlaugekonzentration

3.3.2 Umsetzungen von Zellstoff mit Hydroxymethylacrylamid

Cellulose reagiert mit Hydroxymethylacrylamid unter Protonen-Katalyse und Wasserabspaltung in wenigen Minuten bei 150 °C unter Ausbildung eines Ethers (Acrylamidomethylierung)¹⁰⁷. Im Alkalischen reagiert Cellulose mit der Acrylfunktion der Verbindung analog zum unsubstituierten Acrylamid (siehe Abb. 20).

3.3.2.1 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion

Auch bei der Reaktion von Hydroxymethylacrylamid mit Zellstoff erhöht sich der Derivatisierungsgrad mit zunehmender Temperatur (siehe Abb. 25). Vergleicht man das Reaktionsverhalten von Hydroxymethylacrylamid mit dem von Acrylamid anhand der Abb. 22 und Abb. 25, so ist festzustellen, daß Hydroxymethylacrylamid deutlich langsamer reagiert und – da bis zu einer Reaktionszeit von 60 min kein Maximum ausgebildet wird – auch weniger stark hydrolysiert als Acrylamid.

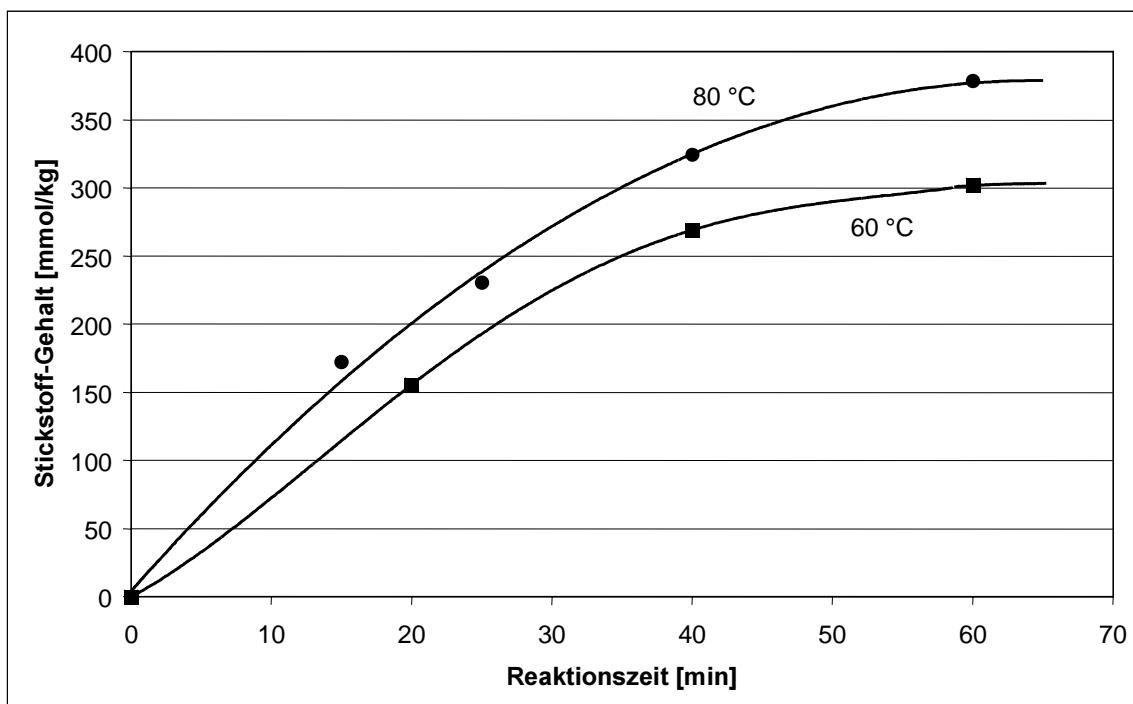


Abb. 25: Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion von Hydroxymethylacrylamid mit Fichtensulfitzellstoff

3.3.3 Umsetzungen von Zellstoff mit Dimethylacrylamid

3.3.3.1 Einfluß der eingesetzten NaOH-Konzentration und der Zugabemenge an Dimethylacrylamid

Theoretisch sollte es auch möglich sein, Zellstoff analog zu Acrylamid mit Dimethylacrylamid umzusetzen. In der Literatur¹⁰⁸ wird jedoch angegeben, daß diese Umsetzung aufgrund der geringeren Reaktivität von am Stickstoff substituierten Acrylamidderivaten nur sehr schwer durchführbar ist.

Wie in Abb. 26 im Vergleich zu Abb. 24 deutlich wird, steigt der Stickstoffgehalt und damit der Substitutionsgrad mit zunehmender Zugabemenge an Monomer hier auch merklich weniger an als bei der Reaktion von Acrylamid mit Zellstoff. Man sieht auch, daß im Gegensatz zum Acrylamid eine Steigerung der Natronlaugekonzentration von 2 auf 5 % keine Erhöhung, vielmehr eine Erniedrigung des Stickstoff-Gehaltes bewirkt. Eine Erklärung könnte vielleicht darin bestehen, daß das größere Molekylvolumen der substituierten Verbindung eine Eindiffusion in die Cellulosematrix und damit die Derivatisierung erschwert, die Hydrolysenebenreaktion aber kaum beeinträchtigt wird.

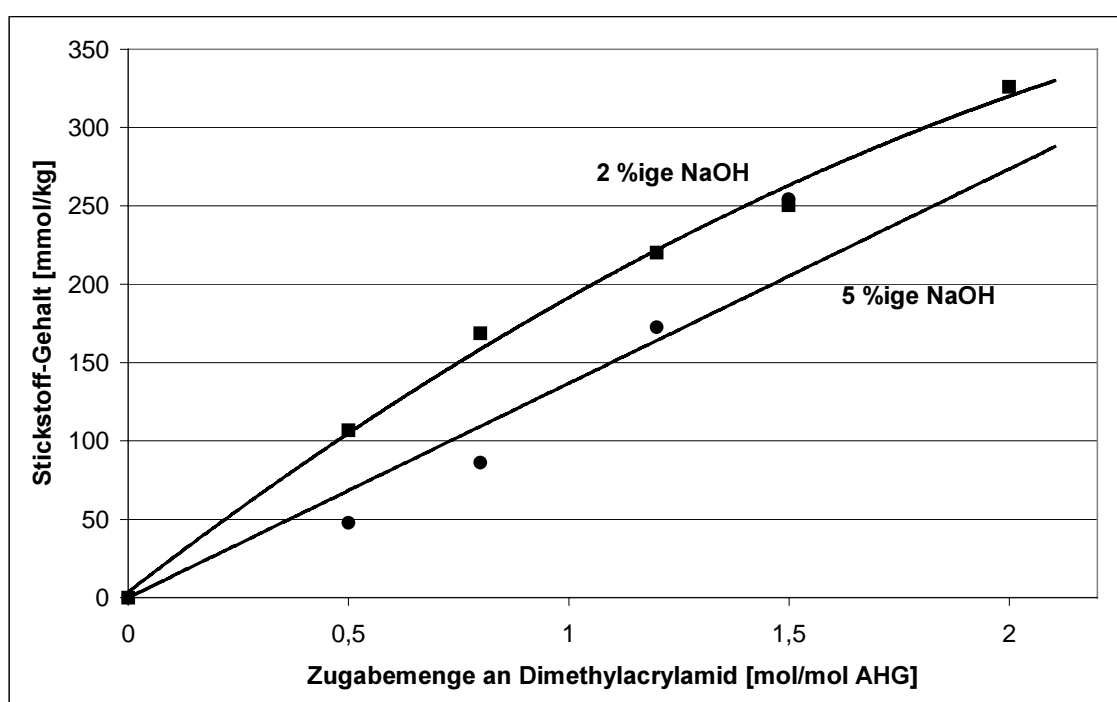


Abb. 26: Entwicklung des Stickstoff-Gehaltes in Abhängigkeit von der Zugabemenge an Dimethylacrylamid und der Natronlaugekonzentration

3.3.4 Zusammenfassung

Die michaelanaloge Umsetzung von Zellstoff mit Acrylamid, Hydroxymethylacrylamid bzw. Dimethylacrylamid führt zu den erwünschten Produkten, falls gewisse Randbedingungen eingehalten werden. So sollte die Modifizierung mit Acrylamid zur Vermeidung der Hydrolyse der Säureamidgruppen bei kurzen Reaktionszeiten, hohen Stoffdichten und geringen Natronlaugekonzentrationen (0,5-2 %) durchgeführt werden. Die Derivate des Acrylsäureamids sind weniger hydrolyseempfindlich, aber auch

weniger reaktiv als das Acrylamid. Dementsprechend kann hier die Reaktionszeit erhöht werden. Beim Dimethylacrylamid darf die Natronlaugekonzentration von 1,5 % nicht unterschritten werden, da sonst der Umsatz an Dimethylacrylamid sehr gering wird.

3.4 Umsetzungen von Zellstoff mit N-(2-Chloralkyl)-amin-Derivaten

3.4.1 Mögliche Reaktionen im System

In Abb. 27 sind die möglichen Reaktionen von 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid (1) im System Wasser / Natronlauge / Zellstoff schematisch dargestellt. Gibt man diese Verbindung in Wasser, so löst sie sich vollständig auf. Wird diese Lösung neutralisiert, entsteht das in Wasser unlösliche 2-Chlorethyldiethylamin¹⁰⁹ (Abb. 27, 2), das aufgrund seiner geringeren Dichte an der Wasseroberfläche schwimmt. Gleichzeitig ist ein typischer Geruch nach Amin bemerkbar. Durch weiteres Hinzufügen von Natronlauge reagiert das 2-Chlorethyldiethylamin unter Ringschluß zum Diethylaziridiniumchlorid (Abb. 27, 7). Dieses ist wiederum in Wasser leicht löslich und der ölige Überstand von 2-Chlorethyldiethylamin an der Wasseroberfläche verschwindet. Dabei ist nur wichtig darauf zu achten, daß die wäßrige Lösung alkalisch reagiert. Schon ein geringfügig höherer pH-Wert als 7 reicht dafür schon aus. Das gebildete Diethylaziridiniumchlorid ist das eigentliche Reagenz, das nun elektrophil unter Aufbrechen des hochreaktiven Aziridiniumringes mit den Hydroxylgruppen des Zellstoffs zur Diethylaminoethyl-Cellulose (Abb. 27, 8) reagieren kann. Als Nebenreaktion tritt dabei auch die Hydrolyse des Aziridiniumringes auf. Es entsteht das 2-Hydroxyethyldiethylamin (Abb. 27, 10). Des Weiteren können in sehr geringem Maße auch zwei Moleküle des Diethylaziridiniumchlorids zum Dimeren (Abb. 27, 9) reagieren, wobei dieses Dimer wieder durch die Reaktion mit Wasser oder Zellstoff zu den Produkten 8 und 10 weiter reagieren kann¹⁰⁰.

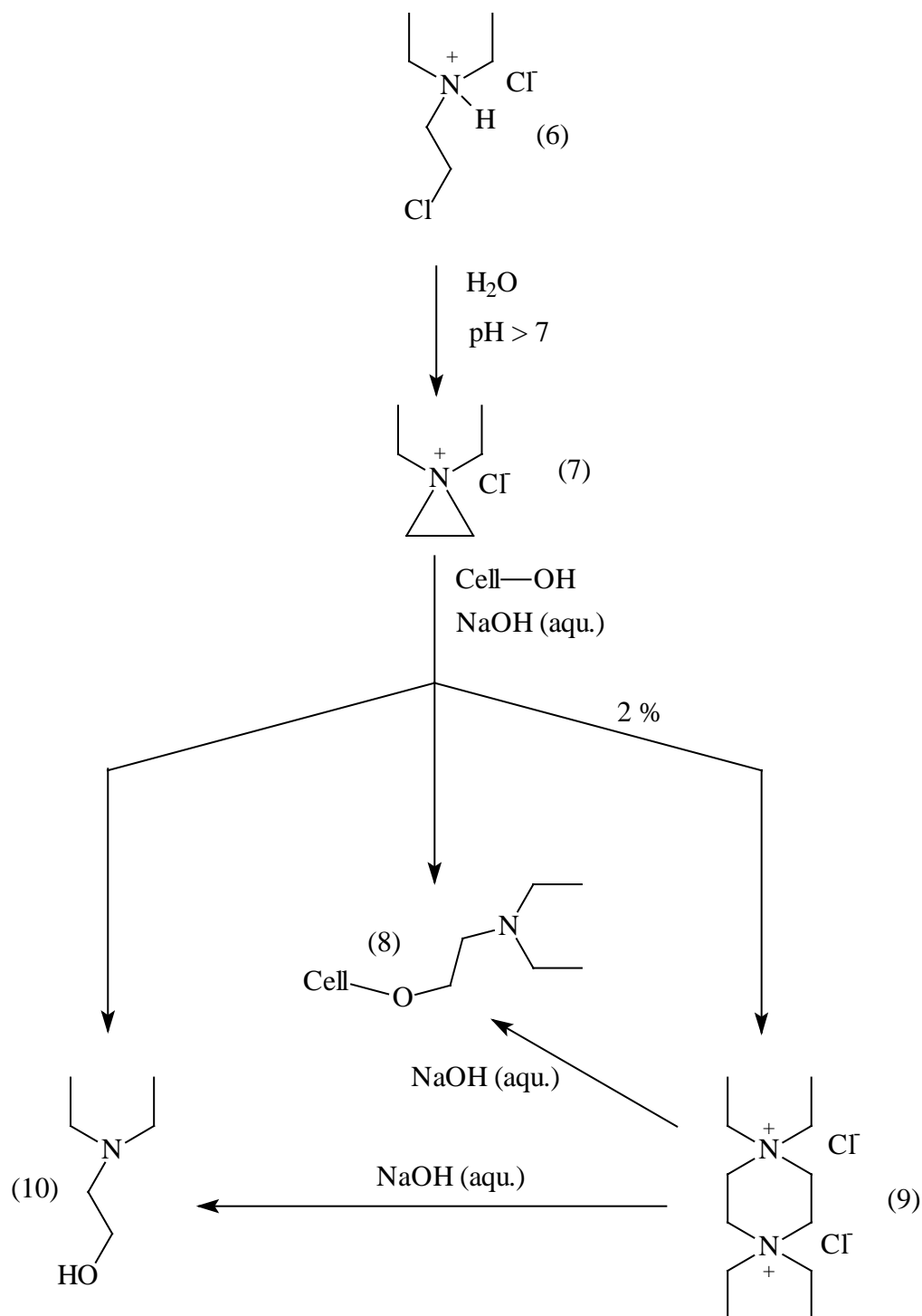


Abb. 27: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen von 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid im System Wasser / Natronlauge / Zellstoff

3.4.1.1 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Derivatisierung mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid

Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Modifizierung von 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid mit Fichtensulfitzellstoff wird in Abb. 28 verdeutlicht. Aus dem Diagramm geht hervor, daß bei den bei 70 °C durchgeführten Modifizierungen nach ca. 2 h Reaktionszeit ein Plateau erreicht wird. Danach reagieren in Summe keine weiteren Moleküle mit der Cellulose. Interessant ist, daß bei dieser Reaktion der Umsatz im Gegensatz zu den Derivatisierungen mit Acrylamid mit zunehmender Temperatur abnimmt. So ist bei gleichen Bedingungen der Umsatz bei 90 °C am geringsten und bei 40 °C am höchsten. Erklärt werden kann dies mit der zunehmenden Hydrolyse des Diethylaziridiniumchlorids bei höheren Temperaturen.

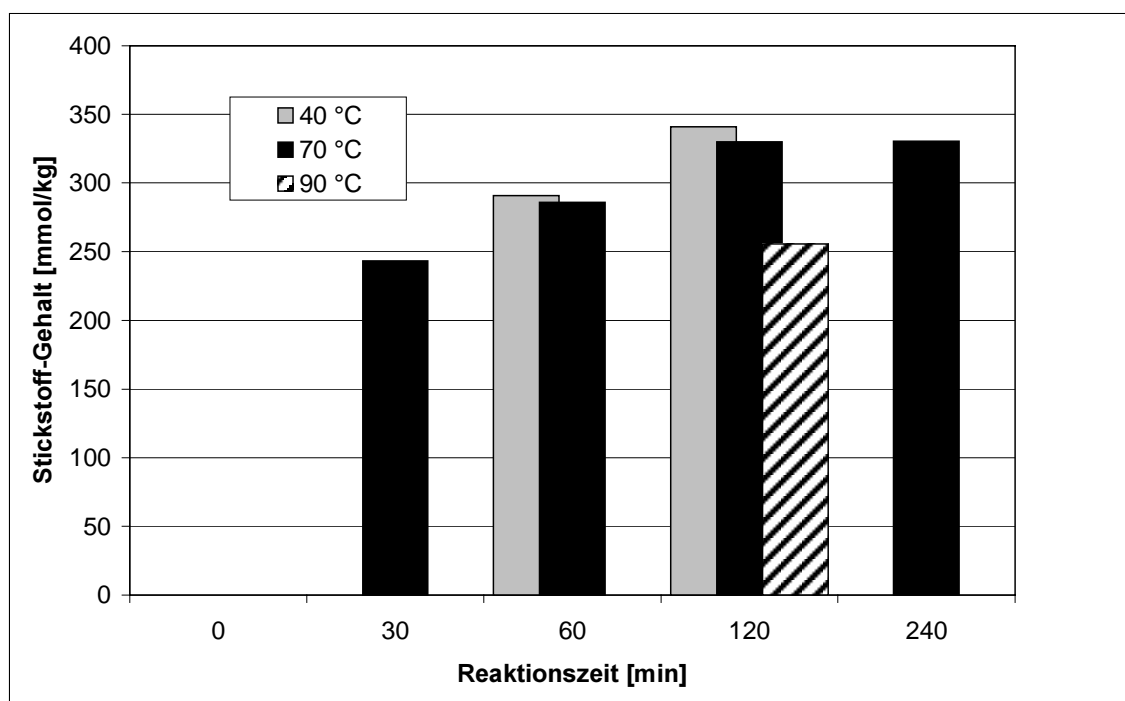


Abb. 28: Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion von 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid mit Fichtensulfitzellstoff

3.4.1.2 Einfluß der eingesetzten NaOH-Konzentration und der Zugabemenge an 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid

In Abb. 29 ist der Stickstoff-Gehalt bzw. der Umsatz in Abhängigkeit von der Zugabemenge an 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid aufgetragen. Man sieht, daß die

Umsätze bei geringen Zugabemengen an Reagenz Werte von über 35 % erreichen. Diese Zellstoffe wurden im 100 g-Maßstab hergestellt. Bei kleineren Ansätzen konnten – wahrscheinlich aufgrund der besseren Durchmischung des Zellstoffs mit der Reaktionslösung – Werte von über 40 % erhalten werden. Diese hohen Werte sind erstaunlich, wenn man bedenkt, daß das reagierende Diethylaziridiniumchlorid hoch reaktiv ist und eine Umsetzung ebenfalls mit Wasser bzw. Hydroxylionen stattfinden kann. Bei einem typischen Versuch (1. Punkt in Abb. 29) wurden die in Tab. 2 aufgeführten Mengen an Reagenzien eingesetzt.

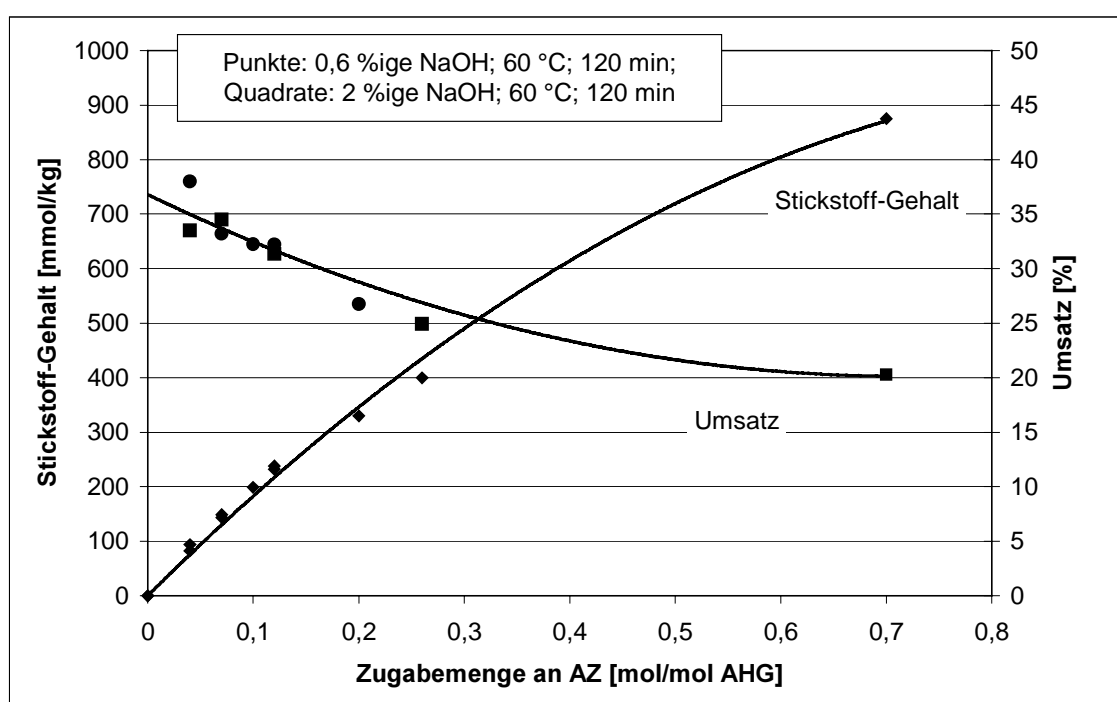


Abb. 29: Stickstoff-Gehalt und Umsatz von Aziridiniumchlorid in Abhängigkeit von der Zugabemenge an 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid und der Natronlaugekonzentration

Tab. 2: Eingesetzte Mengen an Reagenzien

<i>Reagenz</i>	<i>Eingesetzte Menge</i>	<i>Eingesetzte Menge</i>
<i>Zellstoff</i>	<i>100 g</i>	<i>617 mmol AHG</i>
<i>Wasser</i>	<i>400 g</i>	<i>22222 mmol</i>
<i>Natriumhydroxid</i>	<i>8,16g</i>	<i>204 mmol</i>
<i>2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid</i>	<i>4,25 g</i>	<i>24,67 mmol</i>

Man stellt fest, daß mit den vorhandenen Mengen an Wasser und Natriumhydroxid ein großer Überschuß an potentiellen Partnern einer Nebenreaktion für das in Lösung befindliche Diethylaziridiniumchlorid vorhanden ist. Des Weiteren kommt noch hinzu, daß aufgrund der Kristallinität der Cellulose und der gegenseitigen Absättigung der Hydroxylgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen nur ein kleiner Teil an OH-Gruppen für die Reaktion zur Verfügung steht. Diese Hydroxylgruppen sind aber – mit Ausnahme der direkt an der Oberfläche befindlichen – nur durch langsame Diffusionsprozesse für das Reagenz erreichbar, während die Hydroxidionen der eingesetzten Natronlauge frei zugänglich sind. Die bei den Modifizierungen erhaltenen unerwartet hohen Umsätze kann man wahrscheinlich nur auf eine hohe Affinität des kationischen Diethylaziridiniumchlorids zur anionischen Zellstoff-Faser zurückführen. Das in Lösung befindliche Diethylaziridiniumchlorid wird dadurch an der Faseroberfläche adsorbiert, es reichert sich an und diffundiert in die Faserporen. Dort aber ist das Verhältnis der potentiellen Reaktionspartner zugunsten der cellulosischen Hydroxylgruppen verschoben, so daß die Wahrscheinlichkeit höher ist, daß der nukleophile Angriff auf das Diethylaziridiniumchlorid von einer Hydroxylgruppe des Zellstoffs ausgeht.

3.4.1.3 Umsetzungen mit 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid

Die möglichen Reaktionen von 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid im System Wasser / Natronlauge / Zellstoff sind die gleichen wie bei der Umsetzung von 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid (siehe Abb. 27). So reagiert auch dieses 2-Chlorethyl-Derivat

mit Zellstoff unter Ausbildung eines Ethers zur Piperidineethylcellulose⁹⁹ (siehe Abb. 30).

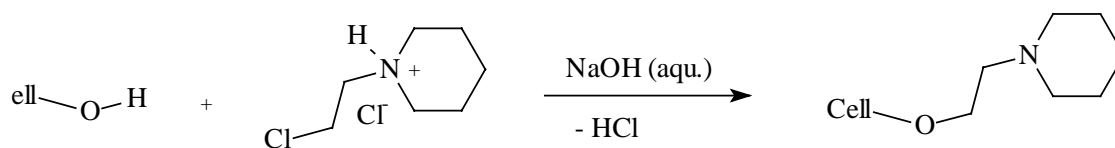


Abb. 30: Schematische Darstellung der Reaktion von Fichtensulfitzellstoff mit 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid

Der Vergleich der in Tab. 3 aufgeführten Werte zeigt, daß unter gleichen Bedingungen die Umsätze deutlich geringer ausfallen als bei der Reaktion von Zellstoff mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid.

Tab. 3: Erzielte Stickstoff-Gehalte beider Reaktion von Zellstoff mit 2-Chlorethylpiperazin-hydrochlorid bzw. 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid bei 40 und 70 °C

Probe	Stickstoff-Gehalt [mmol/kg] bei 40 °C	Stickstoff-Gehalt [mmol/kg] bei 70 °C
2-Chlorethylpiperidiniumchlorid	238	234
2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid	341	330

Um die vollständige Lösung des Reagenzes zu gewährleisten, mußte bei diesen Umsetzungen darauf geachtet werden, daß die Stoffdichten nicht zu hoch eingestellt werden, da die Löslichkeit der Verbindung aufgrund des hydrophoberen Charakters etwas geringer ist als die des Diethylaziridiniumchlorids. Des Weiteren wurde festgestellt, daß der Zellstoff nach der Reaktion eine bräunliche Färbung angenommen hat und nach dem Waschen immer noch leicht gelb gefärbt war. Da die Ausbeuten geringer sind als bei den Umsetzungen mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid und außerdem die verhornungsmindernde Wirkung im Vergleich zur DEAE-Cellulose allenfalls auf gleichem Niveau liegt, wurden aufgrund dieser Nachteile keine weiteren Untersuchungen mit dieser Substanz durchgeführt.

3.4.2 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) im Reaktionsabwasser

Als 1990 eine Novellierung des Wasserabgabengesetzes in der Bundesrepublik Deutschland in Kraft trat, sah man sich gezwungen, die AOX-Werte der bei der Papierherstellung anfallenden Abwässer auf einen Schwellenwert von 0,1 mg AOX/l zu senken. (Unter dem AOX-Wert versteht man den Gehalt der nach DIN 38409¹¹⁰ an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen in den Abwässern.) Da das Problem AOX besonders in der Papierindustrie in Verbindung mit dem Einsatz von Naßfestmitteln auf Basis von Polyamidamin-Epichlorhydrinharzen in den achtziger Jahren zum Reizthema geworden ist und einige der in dieser Arbeit eingesetzten Verbindungen organisch gebundenes Chlor enthalten, ist die Frage nach der Vollständigkeit der Reaktion und damit der Eliminierung dieser chlororganischen Verbindungen aus dem System von großer Wichtigkeit.

Stichprobenartig wurden die Reaktionswässer von zwei Derivatisierungen mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid auf ihren AOX-Gehalt hin untersucht. In Tab. 4 sind die gefundenen Meßwerte im Filtrat im Vergleich zu den eingesetzten Mengen an chlororganischen Verbindungen aufgeführt.

Tab. 4: AOX-Werte im Filtrat vor und nach der Reaktion bei verschiedenen Natronlaugekonzentrationen

Probe	Natronlauge-Konzentration [%]	Stickstoff-Gehalt [mmol/kg]	Eingesetzte Menge an chlororganischer Verbindung [mg/l]	Im Reaktionswasser gefundenes AOX [mg/l]
DEAE-Cellulose 1	2,2	197	1284	0,192
DEAE-Cellulose 2	0,54	224	1284	0,249

Die Werte zeigen, daß nur noch sehr geringe Mengen des eingesetzten organisch gebundenen Chlors als solches im Reaktionswasser (d. h. im Filtrat nach Absaugen des modifizierten Zellstoffs) nachzuweisen sind. Der Anteil der im Reaktionswasser

gefundenen AOX-Werte an der eingesetzten Menge an AOX beträgt bei dem mit 2,2 %iger Natronlauge durchgeführten Versuch $1,5 \times 10^{-2} \%$ und bei dem mit 0,54 %iger Natronlauge $1,94 \times 10^{-2} \%$. Auf eine Tonne derivatisierten Zellstoff bezogen würden also bei der DEAE-Cellulose 1 (2,2 %ige NaOH) nur 6,5 g AOX und bei DEAE-Cellulose 2 8,5 g AOX entstehen. Der Grenzwert für adsorbierbare organisch gebundene Halogene liegt nach der allgemeinen Verwaltungsvorschrift¹¹¹ bei 1 kg/t Zellstoff und liegt somit um ein Vielfaches höher als die nach einer Derivatisierung mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid gefundenen Werte.

Die AOX-Werte bestätigen auch die Ergebnisse in Abb. 28. Hier wurde nach 120 min Reaktionszeit keine Zunahme des Stickstoff-Gehaltes mehr gefunden. Die AOX-Werte zeigen, daß nach dieser Zeit auch kein 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid in der Reaktionslösung vorhanden ist. Der nicht mit der Cellulose reagierende Teil des 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorids wurde zum 2-Hydroxyethyldiethylamin hydrolysiert, das unter den Bedingungen der Papierverarbeitung nicht mit anderen Komponenten reagiert.

4 Untersuchungen zum Verhornungsverhalten der modifizierten Zellstoffe

4.1 Methoden zur Bestimmung des Verhornungsgrades

Alle physikalischen Eigenschaften der Fasern, die auf die Veränderungen, die der Zellstoff während der Trocknung erleidet, ansprechen, eignen sich im Prinzip dazu, den Grad der Verhornung zu kennzeichnen. Es gibt eine große Anzahl an Methoden, die diese Voraussetzungen mehr oder weniger erfüllen. Dabei sprechen die verschiedenen Methoden auf unterschiedliche Veränderungen an und liefern daher auch verschiedene Werte. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, wollte man alle Methoden an dieser Stelle besprechen und die dabei gewonnenen Aussagen im Hinblick auf die Verhornung bewerten, zumal in dieser Arbeit fast ausschließlich die klassische WRV-Methode zum Einsatz kam. Zusätzliche Informationen zur Messung der Verhornung und vergleichende Untersuchungen zu den verschiedenen Methoden sind in der in Kap. 2.3 und 2.4 aufgeführten Literatur anzutreffen. Überdies gibt es mehrere Zusammenfassungen zu diesem Thema^{112, 113}.

Die Eignung des Wasserrückhaltevermögens (WRV) zur Untersuchung der Verhornungseigenschaften beruht auf dem Phänomen, daß es durch das Trocknen von Zellstoffen zu einem Kollabieren der Faserporen kommt (siehe Kap.2.3). Je mehr Poren beim Verhornungsvorgang kollabieren, desto geringer ist die Wassermenge, die der Zellstoff unter bestimmten Bedingungen zurückhalten kann.

Die WRV-Methode besteht darin, daß eine Zellstoffprobe mit einem Überschuß an Wasser versetzt, unter definierten Bedingungen gequollen, zerfasert und bei 3000-facher Erdbeschleunigung zentrifugiert wird. Die abgeschleuderte Probe wird gewogen, bei 105 °C getrocknet und zurückgewogen. Es wird also das nach dem Abschleudern noch in der Fasermasse verbleibende Restwasser bestimmt. Dieses Restwasser wird, auf das Gewicht des enthaltenen Zellstoffs bezogen, in Prozent des Zellstofftrockengewichts angegeben und als Wasserrückhaltevermögen bezeichnet. Dabei wird davon ausgegangen, daß unter der Einwirkung von 3000-facher

Erdbeschleunigung alles an der Faseroberfläche sowie zwischen den Fasern befindliche Wasser entfernt wird. Das Ausmaß der Verhornung ist als Abnahme des Wasserrückhaltevermögens definiert, wobei der wesentliche zur Verhornung führende Verfahrensschritt die Trocknung ist.

Das Wasserrückhaltevermögen korreliert sehr gut mit dem Porenvolumen der Fasern bzw. mit dem Fasersättigungspunkt (FSP). Nach Carles und Scallan¹¹⁴ findet man eine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen (siehe Abb. 31).

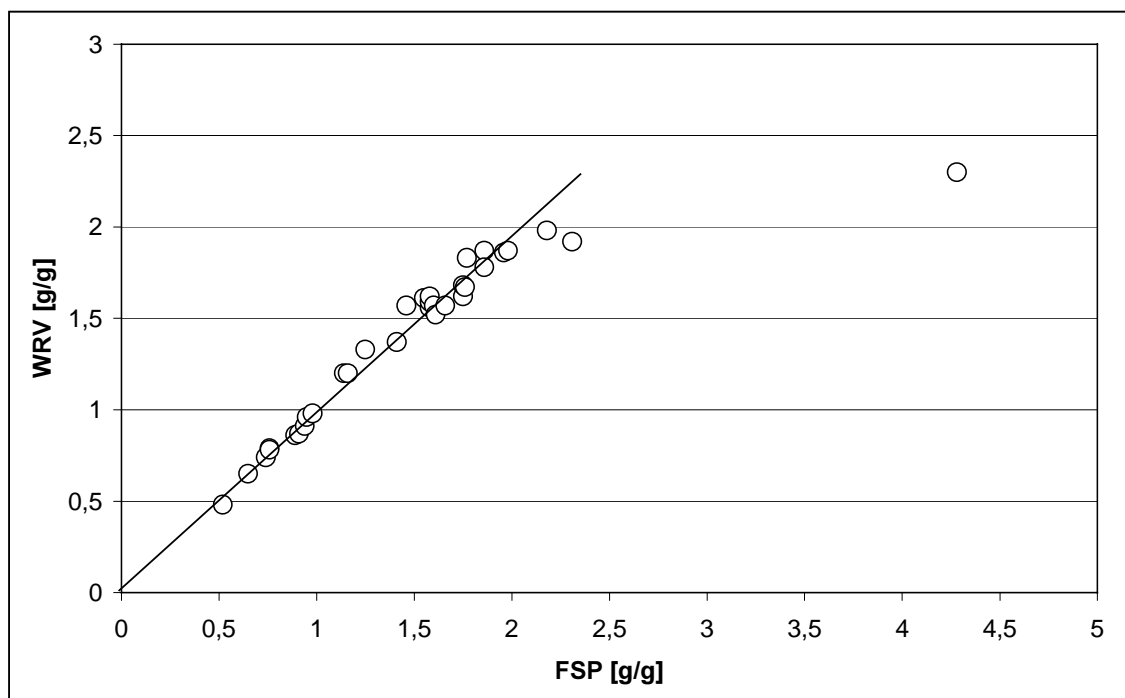


Abb. 31: Zusammenhang zwischen WRV und Fasersättigungspunkt nach Carles und Scallan¹¹⁴

Wenn das Porenvolumen allerdings einen kritischen Wert überschreitet, nimmt der WRV-Wert nicht mehr entsprechend zu. Die Fasern werden dann so flexibel, daß die großen Poren schon durch die Belastung des Zentrifugierens gleichsam ausgepreßt werden. Da jedoch die in dieser Arbeit verwendeten Zellstoffe und Zellstoffderivate solch hohen WRV-Werte nicht erreichen, wurde aufgrund der einfachen und zeitsparenden Durchführung die WRV - Messung zur Bestimmung der Verhornung herangezogen.

4.2 Auswahl der Trocknungsbedingungen

Es gibt sehr viele Methoden, um im Labormaßstab die Trocknung von Papier zu simulieren. Je nach den gewählten Trocknungsbedingungen und End-Trockengehalten ändern sich die mechanischen und die sich daraus ergebenden optischen Eigenschaften der Papiere in unterschiedlichem Maße.

In den meisten Arbeiten zu diesem Thema orientierten sich die Autoren an der Trocknung, wie sie bei Papiermaschinen in der Praxis üblich ist. McKee¹¹⁵ trocknete seine Proben bei Recycling-Experimenten mit einem dampfbetriebenen Trockner und berichtete von einem Verlust beim Bruchwiderstand von ca. 34 %. Bovin¹¹⁶ benutzte einen Trockenzylinder mit 60 °C Trocknungstemperatur und beobachtete einen Rückgang von 26 % der Festigkeit von rezykliertem Papier. Yamagishi¹¹⁷ trocknete in einem Umluftofen 6 Tage bei 80 °C und fand einen Abbau der Festigkeiten um 49 %. Chatterjee et al.¹¹⁸ wählten hohe Temperaturen und trockneten unter Spannung und berichten von einem Absinken der Festigkeiten um über 26 %. Marton¹⁵ trocknete bei 105 °C und stellte einen Abfall der Festigkeiten bei sauerstoffgebleichtem Zellstoff von 26 % und 4 % bei ungebleichtem Sulfatzellstoff fest.

Alle in der Literatur zur Untersuchung dieses Phänomens angewandten Trocknungsmethoden waren verschieden. Zusätzlich unterschieden sich die benutzten Zellstoffe stark, so daß die Ergebnisse nicht direkt vergleichbar sind. Aus diesem Grund schlugen Howard und Bichard¹¹⁹ Lufttrocknung des Zellstoffs vor, um zukünftig eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Empfindlichkeit von Fasern gegenüber Hitzebehandlung wurde von mehreren Autoren^{120,121} untersucht. Katz¹²² beobachtete schon 1917, daß bei hohen Temperaturen getrockneter Zellstoff die meisten seiner papierrelevanten Eigenschaften einbüßt. Der Autor zog aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß die hitzebedingt eintretenden Veränderungen teilweise irreversibel sind. Cameron¹²³ zeigte, daß ofengetrocknete Blätter 10 – 15 % schwächer sind als luftgetrocknete. Lyne und Gallay¹²⁴ untersuchten den Einfluß des Trockengehaltes des Zellstoffs auf die daraus hergestellten Blätter. Die Autoren beobachteten einen stetigen Abfall der Festigkeiten mit dem Trockengehalt. Bei ofengetrockneten Proben wurde der größte Verlust an Festigkeit gefunden. Stone und Scallan²⁸ untersuchten den Einfluß der Trocknung bei 25 und bei 105 °C. Sie führten

die größere Verhornung bei 105 °C auf weitere irreversible Schließungen von Poren zurück.

Zur Bestimmung des Verhornungsverhaltens bietet sich eine normgemäße Trocknung der Zellstoffe im Blatt-Trockner an. Da in dieser Arbeit ohnehin Laborblätter zur Bestimmung der papiertechnologischen Eigenschaften und der Recyclingfähigkeit hergestellt werden sollten, scheint aufgrund der Korrelation der Verhornung mit den Blatteigenschaften die Messung der Verhornungsneigung der Zellstoffe unter diesen Bedingungen sinnvoll zu sein.

Eine Trocknung von 8 h bei 105 °C hat den Vorteil, daß ein solchermaßen getrockneter Zellstoff sicherlich einen Trockengehalt von 100 % aufweist. Damit werden möglicherweise auftretende Abweichungen im Wassergehalt nach Trocknung der unterschiedlich modifizierten Zellstoffe verhindert. Dies ist deshalb wichtig, weil das Wasserrückhaltevermögen stark vom End-Trockengehalt der Zellstoff-Fasern abhängt und ein unterschiedlicher Feuchtigkeitsgehalt den Vergleich der WRV-Werte verschiedener Zellstoffe erschweren würde. Im Vergleich zu einer schnell laufenden Papiermaschine jedoch bedeutet eine achtstündige Hitzebehandlung von Zellstoff bei 105 °C eine extreme Behandlung. Bei einer Papiermaschine liegt die Kontaktzeit des Faservlieses mit den Trockenzylindern bei wenigen Sekunden und die Zeit, die das Faservlies zwischen den Trockenzylindern an der Luft verbringt, liegt ebenfalls in diesem kurzen Zeitintervall, während die Temperatur des Papiers Werte von ca. 105 °C erreicht¹²⁵. Die gewählten Bedingungen bieten jedoch den Vorteil, daß sie sehr drastische sind und daher dazu geeignet erscheinen, zu zeigen, daß die durch die Derivatisierung der Zellstoffe erreichte Verhornungsverminderung auch unter sehr widrigen Umständen erhalten bleibt.

Um zu überprüfen, ob die Trocknung im Labor unter den oben beschriebenen Bedingungen ähnliche WRV-Werte liefert wie die industrielle Trocknung, wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt. Die ermittelten Werte für das Wasserrückhaltevermögen sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5: WRV-Werte von feuchten und unterschiedlich getrockneten Zellstoffen

Zellstoffart	WRV _F [%]	WRV _T [%] (industriell getrocknet)	WRV _T [%] (im Blatt-Trockner getrocknet)	WRV _T [%] (bei 105 °C getrocknet)
Fisi	146	95	100	86
EBD F	165	97	102	94
RKN F	159	88	94	82

Man erkennt, daß das Wasserrückhaltevermögen der industriell getrockneten Zellstoffe niedriger liegt als die Werte der auf dem Blatt-Trockner getrockneten. Die achtstündige Trocknung bei 105 °C führt im Vergleich zur industriellen Trocknung dagegen zu höheren Werten. Insgesamt jedoch liefern die beiden Trocknungsarten Werte in der gleichen Größenordnung wie bei der industriellen Trocknung.

Da die Zellstoffe bei den besprochenen Trocknungsmethoden relativ hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wurde auch die durch eine Trocknung der Fasern bei 40 °C im Umluftofen verursachte Verhornung gemessen. Ein Vergleich der Verhornungsneigung bei verschiedenen Trocknungsbedingungen kann dann Informationen zur Empfindlichkeit der Zellstoffe gegenüber hohen Temperaturen liefern.

4.3 Einfluß der Trocknungsbedingungen und der Derivatisierungsparameter auf den WRV-Wert

In den nachfolgenden Kapiteln wird der Einfluß der Trocknungsbedingungen und der Derivatisierungsparameter auf den WRV-Wert der Zellstoffe untersucht.

4.3.1 Mit Acrylamid derivatisierte Zellstoffe

In Abb. 32 ist das Wasserrückhaltevermögen der einzelnen Zellstoffe vor und nach den verschiedenen Trocknungen zu sehen. Der starke Abfall des WRV-Wertes durch die Trocknung bei 40 °C beim unbehandelten Zellstoff wird noch größer, wenn die Probe 8 h bei 105 °C getrocknet wird. Das Wasserrückhaltevermögen der derivatisierten, initial-feuchten Zellstoffe bleibt bei zunehmendem Derivatisierungsgrad auf gleichem Niveau, während bei den bei 40 °C getrockneten Proben ein deutlich geringerer Abfall des WRV-Wertes zu verzeichnen ist. Dies bedeutet, daß die Verhornungsneigung der Zellstoffe stark abnimmt. Betrachtet man sich die WRV-Werte bei den bei 105 °C getrockneten Proben, so erkennt man bei einem Derivatisierungsgrad von ca. 200 bis 300 mmol ein Maximum. Danach fallen die WRV-Werte im Gegensatz zu der Trocknung bei 40 °C wieder, obwohl der Derivatisierungsgrad zunimmt.

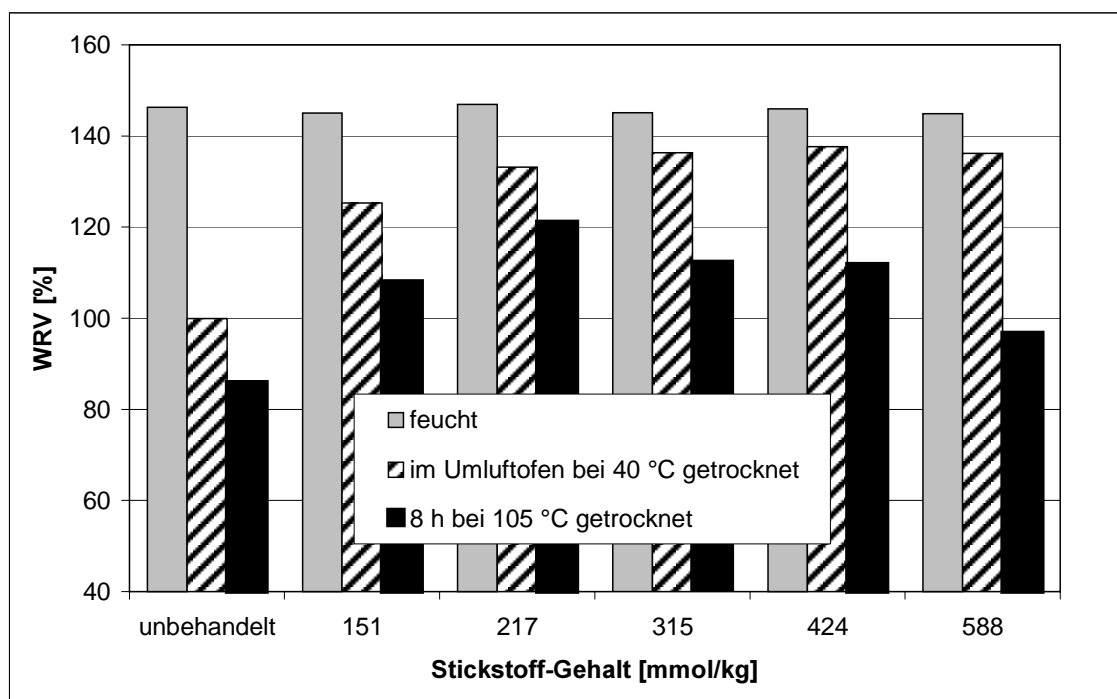


Abb. 32: Wasserrückhaltevermögen von feuchten und verschieden getrockneten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt bei mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen

Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert Tab. 6. Hier sind einige Werte von drei modifizierten Zellstoffen abgebildet. Durch eine Erhöhung der

Natronlaugekonzentration und Erniedrigung der Zugabemenge an Acrylamid wurden Proben mit gleichem Stickstoff-Gehalt, aber unterschiedlichem Carboxylgruppen-Gehalt hergestellt und das Wasserrückhaltevermögen vor und nach einer Trocknung von 8 h bei 105 °C gemessen.

Tab. 6: Stickstoff- und Carboxylgruppen-Gehalte und WRV-Werte verschiedener Proben

Probe	Stickstoff-Gehalt [mmol/kg]	Carboxylgruppen-Gehalt [mmol/kg]	WRV feucht [%]	WRV [%] (Probe 8 h bei 105 °C getrocknet)
A	315	98	145	112
B	287	147	148	106
C	304	267	155	88

Man sieht, daß das Wasserrückhaltevermögen der feuchten Zellstoffe mit zunehmendem Carboxylgruppen-Gehalt ansteigt. Ein Grund dafür ist, daß bei der Darstellung der Proben die Natronlaugekonzentration immer weiter gesteigert wurde, um die Hydrolyse der gebildeten Carbamoylcellulose zu beschleunigen, und es damit zu einer Quellung der Cellulose kommt, die sich in einem größeren WRV-Wert der feuchten Proben bemerkbar macht. Ein weiterer Grund könnte sein, daß der Derivatisierungsgrad der Proben zunimmt und daß es wegen der damit verbundenen Auflockerung der Struktur zu einer Erhöhung des WRV-Wertes kommt. Die freien Carboxylgruppen tragen auch infolge ihrer Hydrophilie direkt zur Erhöhung der Wasseraufnahme bei.

Die WRV-Werte nach der Trocknung zeigen in Bezug auf den Carboxylgruppen-Gehalt der Proben einen gegensinnigen Verlauf. Je höher der Carboxylgruppengehalt der Probe, desto niedriger ist das Wasserrückhaltevermögen.

Nun stellte sich natürlich die Frage, wieso die WRV-Werte nach einer Trocknung bei 105 °C bei höheren Carboxylgruppengehalten wieder abfallen. Folgende Möglichkeiten kommen theoretisch in Frage:

- Einfluß der unterschiedlichen Natronlaugekonzentration während der Derivatisierung
- Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen
- Möglichkeit zur Bildung von Esterbindungen

Um den Einfluß der Natronlauge auf die WRV-Werte von demjenigen der Derivatisierung an sich zu trennen, wurden Vergleichswerte für Zellstoffe, die ohne Derivatisierungsreagenz, aber ansonsten unter gleichen Bedingungen behandelt wurden, bestimmt, die in Tab. 7 gezeigt werden.

Tab. 7: WRV-Werte in Abhängigkeit von der Natronlauge-Konzentration und den Reaktionsbedingungen

NaOH-Konzentration [%]	Reaktionszeit [min]	Reaktions-temperatur [°C]	WRV _F [%]	WRV _T [%]	WRV-Abnahme [%]
Fisi unbehandelt	-	-	146	86	41
2 % NaOH	30	80	143	84	40
2 % NaOH	60	80	152	84	43
2 % NaOH	120	60	150	81	46
4 % NaOH	40	80	148	83	44

Die in Tab. 7 aufgeführten Werte zeigen zwar, daß durch die Natronlaugebehandlung an sich die WRV-Werte der nie getrockneten Proben ansteigen und ungefähr die gleichen Zahlenwerte erreichen wie die modifizierten Zellstoffe. Auch geht das Wasserrückhaltevermögen der getrockneten Proben leicht zurück. Wie jedoch ein Vergleich mit Tab. 6 und Abb. 32 beweist, ist der Abfall der WRV-Werte bei den derivatisierten Proben viel deutlicher, als dies bei den nur mit Natronlauge behandelten Proben der Fall ist. Damit kann man ausschließen, daß die Abnahme des

Wasserrückhaltevermögens allein auf den vermehrten Einsatz von Natronlauge während der Reaktion zurückzuführen ist.

Arbeiten von Scallan³¹ und Lindström⁵³ zum Thema Verhornungsverminderung durch Carboxymethylierung ergaben, daß eine verhornungsvermindernde Wirkung einer derartigen Spacerung nur eintritt, falls die Säuregruppen in ihrer deprotonierten Form vorliegen. Da der in dieser Arbeit hergestellte Zellstoff nach der Derivatisierung mit Essigsäure gewaschen wurde, sollten die Carboxylgruppen protoniert sein und nach Scallan³¹ die Quellbarkeit des Zellstoffs nach einer Trocknung nicht erhöhen. Er führt dies unter anderem auf das Vermögen der Säuregruppe zurück, Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen einzugehen. Dieses Argument erscheint jedoch nicht einleuchtend. Die durch Einführung eines Moleküls in die Cellulose bewirkte Reduzierung der Wasserstoffbrücken in der näheren Umgebung der Spacergruppe sollte auf jeden Fall die mögliche Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der eingeführten Carboxylgruppe und den cellulosischen Hydroxylgruppen überkompensieren. Als Gegenargument kann nicht der möglicherweise zu geringe sterische Anspruch der eingeführten Carboxymethylgruppe dienen, da durch das Einführen der Propionsäureamidgruppe (siehe oben) oder z. B. der Methoxylgruppe³¹ oder Acetylgruppe⁹⁵ die Verhornungsneigung von Zellstoffen durchaus vermindert werden kann.

Eine Verstärkung der Verhornung mit zunehmender Zahl an Säuregruppen, wie sie in dieser Arbeit und auch bei Rácz und Borsa¹²⁶ gefunden wurde, wurde jedoch von Scallan³¹ nicht beobachtet. Dies könnte daran liegen, daß Scallan³¹ die Derivatisierung nicht im wässrigen Milieu durchführte.

So bleibt letztendlich als mögliche Ursache des WRV-Abfalls nur die Fähigkeit der Säuregruppe zur Bildung von Estern übrig. Diese können nur im sauren Milieu – also bei Vorliegen der Carboxylgruppe in der protonierten Form - gebildet werden und behindern dann die Quellung des Zellstoffs nach einer Trocknung. Wegen der bei der drastischen Trocknung auftretenden Zunahme der Verhornung bei Erhöhung des Carboxylgruppengehaltes ist es, wie in Kap. 3.3.4 beschrieben, notwendig, die Reaktionsparameter so zu wählen, daß möglichst geringe Mengen an Carboxylgruppen entstehen.

4.3.2 Mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierte Zellstoffe

Abb. 33 zeigt das Wasserrückhaltevermögen vor und nach einer Trocknung bei 40 °C bzw. von 8 h bei 105 °C in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt bei mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierten Proben. Während bei den bei 40 °C getrockneten Proben das Wasserrückhaltevermögen mit zunehmendem Stickstoff-Gehalt ansteigt, fallen die WRV-Werte der bei 105°C getrockneten Proben.

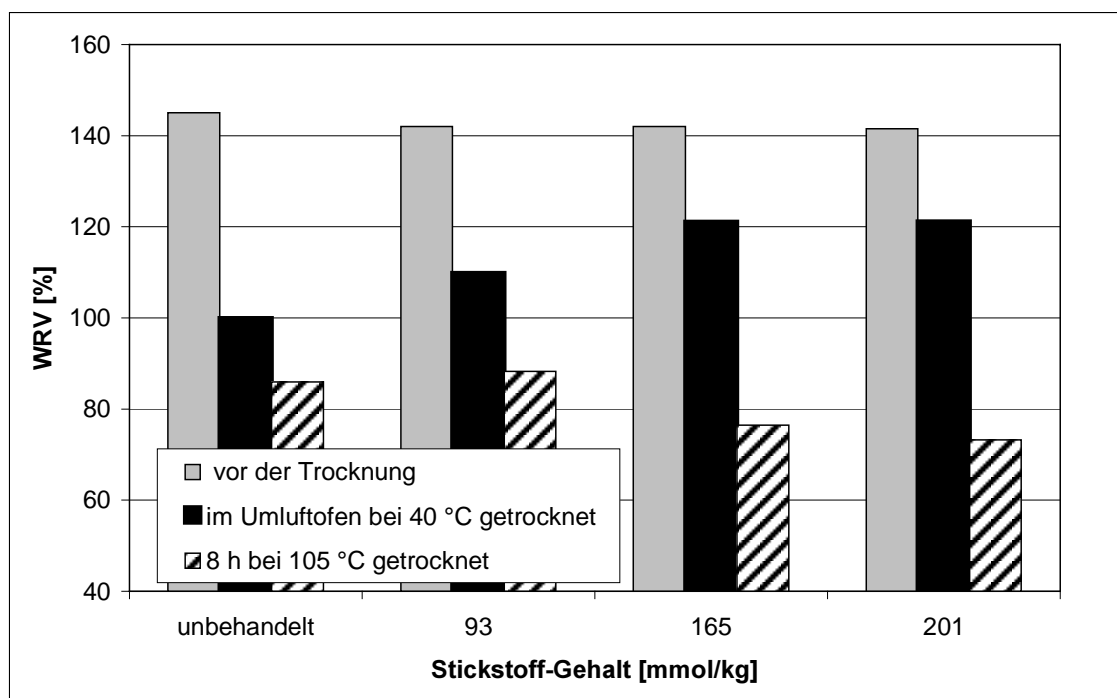


Abb. 33: WRV-Werte vor und nach einer Trocknung von 8 h bei 105 °C in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad bei mit Hydroxymethylacrylamid modifizierten Zellstoffen

Die in Tab. 5 aufgeführten Daten zeigen, daß diese Abnahme nicht mit dem Einfluß der durch Hydrolyse gebildeten Carboxylgruppen erklärt werden kann, da diese nur geringfügig mit steigendem Stickstoff-Gehalt zunehmen.

Tab. 8: Stickstoff- und Carboxylgruppen-Gehalt der Proben aus Abb. 33

Probe	Stickstoff-Gehalt [mmol/kg]	Carboxylgruppen-Gehalt [mmol/kg]
A	93	66

B	165	70
C	201	74

Möglich wäre, daß es, wie in Abb. 34 angedeutet, unter den drastischen Bedingungen zu einer Quervernetzung unter Abspaltung von Wasser kommt. Dieser Vorgang würde die Quellfähigkeit und damit das Wasserrückhaltevermögen des Zellstoffs negativ beeinflussen.

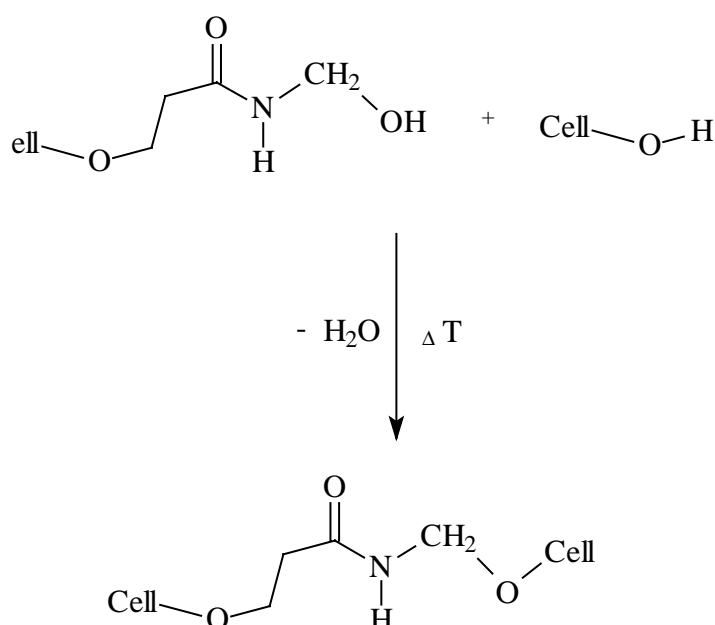


Abb. 34: Mögliche Quervernetzung von mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierter Cellulose

Aufgrund der hohen Trocknungstemperatur und -zeit wäre auch eine eventuelle Abspaltung von Formaldehyd aus der Verbindung denkbar. Es ist bekannt, daß Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen in der Lage ist, Cellulose zu vernetzen. Damit könnte der Abfall des Wasserrückhaltevermögens ebenfalls erklärt werden.

4.3.3 Mit Dimethylacrylamid derivatisierte Zellstoffe

Wie auch bei den mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen bleibt das Wasserrückhaltevermögen der ungetrockneten Proben bei den hier aufgeführten Stickstoff-Gehalten

konstant, während bei den getrockneten Proben mit zunehmendem Stickstoff-Gehalt die WRV-Werte ansteigen, wobei die bei 40 °C getrockneten Proben etwas höhere Werte aufweisen als die bei 105 °C getrockneten (siehe Abb. 35).

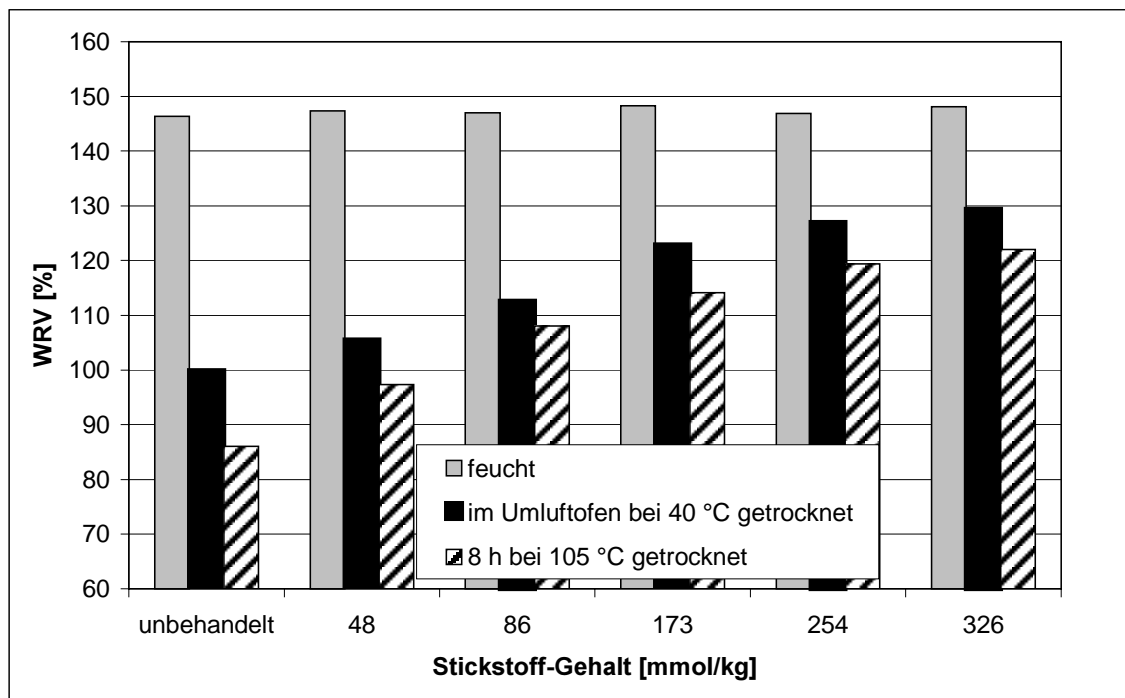


Abb. 35: Wasserrückhaltevermögen von feuchten und verschieden getrockneten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt bei mit Dimethylacrylamid derivatisierten Zellstoffen

Anders jedoch als bei den mit Acrylamid und Hydroxyacrylamid derivatisierten Zellstoffen kann bei den mit Dimethylacrylamid umgesetzten Zellstoffen kein Abfall der WRV-Werte der getrockneten Proben bei höheren Derivatisierungsgraden festgestellt werden, weil wie in Tab. 9 zu sehen, aufgrund der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit des Dimethylacrylamids bei der Derivatisierung kaum Carboxylgruppen gebildet werden.

Tab. 9: Stickstoff- und Carboxylgruppen-Gehalt mit Dimethylacrylamid derivatisierter Zellstoffe

Stickstoff-Gehalt [mmol/kg]	Carboxylgruppen-Gehalt [mmol/kg]
0	76
48	72
86	77
173	78
254	87
326	85

4.3.4 Mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierte Zellstoffe

In Abb. 36 ist der WRV-Wert von feuchten sowie von 8 h bei 105 °C getrockneten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad abgebildet. Bei diesen Versuchen wurde die Reaktionstemperatur und -zeit, die Stoffdichte und die Natronlaugekonzentration variiert.

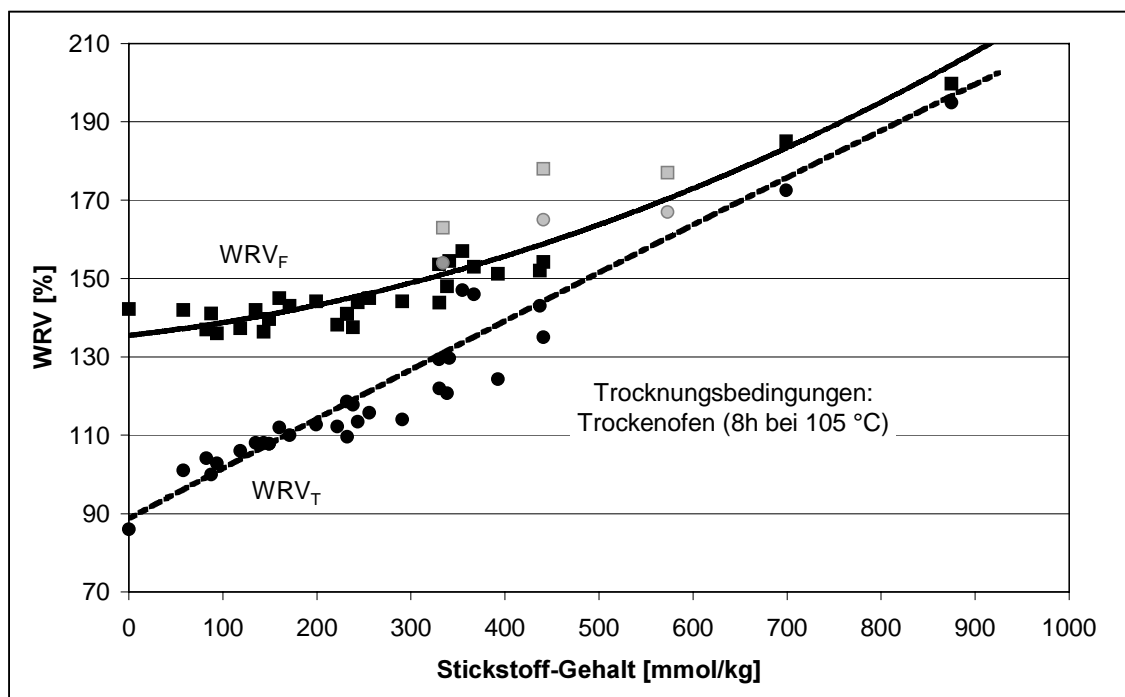


Abb. 36: WRV-Änderung in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad bei mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen

Man sieht beim unbehandelten Zellstoff den starken Abfall des WRV-Wertes durch diese extremen Trocknungsbedingungen. Durch eine Derivatisierung wird der WRV-Wert des Ausgangszellstoffs jedenfalls bei geringen Derivatisierungsgraden nicht beeinflusst, während das Wasserrückhaltevermögen der getrockneten Proben schon bei kleinen Derivatisierungsgraden stark angehoben, die Verhornung also vermindert wird. Mit zunehmender Derivatisierung nimmt die Verhornungsneigung der Zellstoffe weiter ab, bis nur noch geringe Differenzen durch die Trocknung festzustellen sind. Allerdings wird durch die hohe Derivatisierung auch das Wasserrückhaltevermögen der nie getrockneten Proben stark erhöht, was für Änderungen der Faserstruktur spricht und vielleicht folgendermaßen erklärt werden könnte: Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, wie die Einführung der Diethylaminoethyl-Gruppe in den Zellstoff zu einem erhöhten Quellungszustand der Zellstoff-Faser führen kann. Zum einen hängt das Ausmaß der Quellung von Zellstoff-Fasern davon ab, inwieweit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cellulosemolekülen und -fibrillen gesprengt werden können. Man kann annehmen, daß die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen in den amorphen Faserbereichen in einem dynamischen Gleichgewicht steht, d.h. daß dort fortlaufend Wasserstoffbrücken gesprengt und neu geknüpft werden, wobei die

Zahl der geknüpften Bindungen konstant bleibt. Durch die Derivatisierung wird die Bildung von Wasserstoffbrücken je nach Größe der eingeführten Gruppe und je nach Entfernung zum Substitutionsort mehr oder weniger stark erschwert bzw. unmöglich.

Zusätzlich besitzt der Diethylaminoethylzellstoff im wäßrigen Milieu aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff basische Eigenschaften. Laut Literatur¹²⁷ sind im wäßrigen System bei pH 7 ca. 80 % der Stickstoffgruppen protoniert und damit kationisch (siehe Abb. 37).

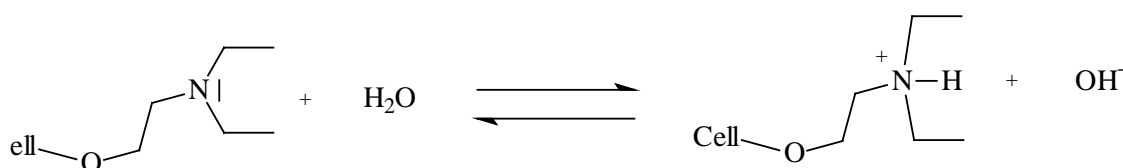


Abb. 37: Reaktion von DEAE-Cellulose mit Wasser

Untersuchungen zum Einfluß von Carboxylgruppen ergaben^{5,128}, daß an den Zellstoff gebundene geladene Gruppen – vermutlich aufgrund von osmotischen Effekten – eine Erhöhung der Quelfähigkeit bewirken. Dies mag neben der Spacer-Wirkung ein weiterer Grund sein, wieso bei hoch derivatisierten DEAE-Zellstoffen ein Anstieg des Wasserrückhaltevermögens zu verzeichnen ist.

Aus Abb. 36 geht zusätzlich hervor, daß sowohl bei feuchten als auch bei getrockneten Proben mit ungefähr gleichem Derivatisierungsgrad unterschiedliche Werte für das Wasserrückhaltevermögen gemessen werden. Insbesondere die Versuche, deren Werte grau eingezeichnet worden sind, passen sich nicht dem Verlauf der anderen Meßpunkte an und weisen zu hohe Werte auf. Da die zu den grauen Punkten gehörenden Versuche alle bei einer Natronlauge-Konzentration von 5 % durchgeführt worden sind, wird deutlich, daß die Reaktionsbedingungen einen Einfluß auf die WRV-Werte haben müssen. Um diesen Effekt sichtbarer zu machen, wurden in Tab. 10 die WRV-Werte verschiedener DEAE-Zellstoffe mit einem ähnlichen Derivatisierungsgrad zusammengefaßt. Die aufgeführten Daten zeigen eine starke Abhängigkeit von der während der Derivatisierung herrschenden Natronlauge-Konzentration. So steigen mit zunehmender NaOH-Konzentration während der Derivatisierung sowohl die WRV-Werte der feuchten als auch der getrockneten Proben deutlich an, wobei zusätzlich der WRV-Abfall durch die Trocknung geringer wird.

Tab. 10: *WRV-Werte in Abhängigkeit von der Natronlauge-Konzentration bei mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen und vergleichbarem Derivatisierungsgrad*

NaOH-Konzentration [%]	Stickstoff-Gehalt [%]	WRV _F [%]	WRV _T [%]	WRV-Abnahme [%]
Fisi unbehandelt	-	146	86	41
0,8 % NaOH	331	144	125	13
0,8 % NaOH	338	148	128	14
3 % NaOH	355	157	147	6
5 % NaOH	334	163	154	5

Die Ergebnisse zeigen aber nur bei den hochderivatisierten Proben eine eindeutige Tendenz, während bei den Zellstoffen mit niedrigem Stickstoff-Gehalt die Abweichungen viel geringer sind.

Des Weiteren gibt es auch eine leichte Abhängigkeit der WRV-Werte von der Reaktionstemperatur. Werden die Modifizierungen bei niedriger Temperatur durchgeführt, so fällt tendenziell die verhornungsvermindernde Wirkung besser aus. Bis jetzt stehen jedoch noch zu wenig Werte zur Verfügung, um aus diesen Beobachtungen eindeutige Abhängigkeiten aufzeigen zu können.

Abb. 38 zeigt das Wasserrückhaltevermögen vor und nach einer Trocknung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt. Auch hier sieht man wieder, daß die Zellstoffe durch eine Trocknung bei 105 °C mehr verhornen als durch die Trocknung bei 40°C. Mit zunehmender Derivatisierung sinkt der Abstand der WRV-Werte zwischen den feuchten und den vorher getrockneten Proben, während das Wasserrückhaltevermögen der feuchten Proben tendenziell ansteigt.

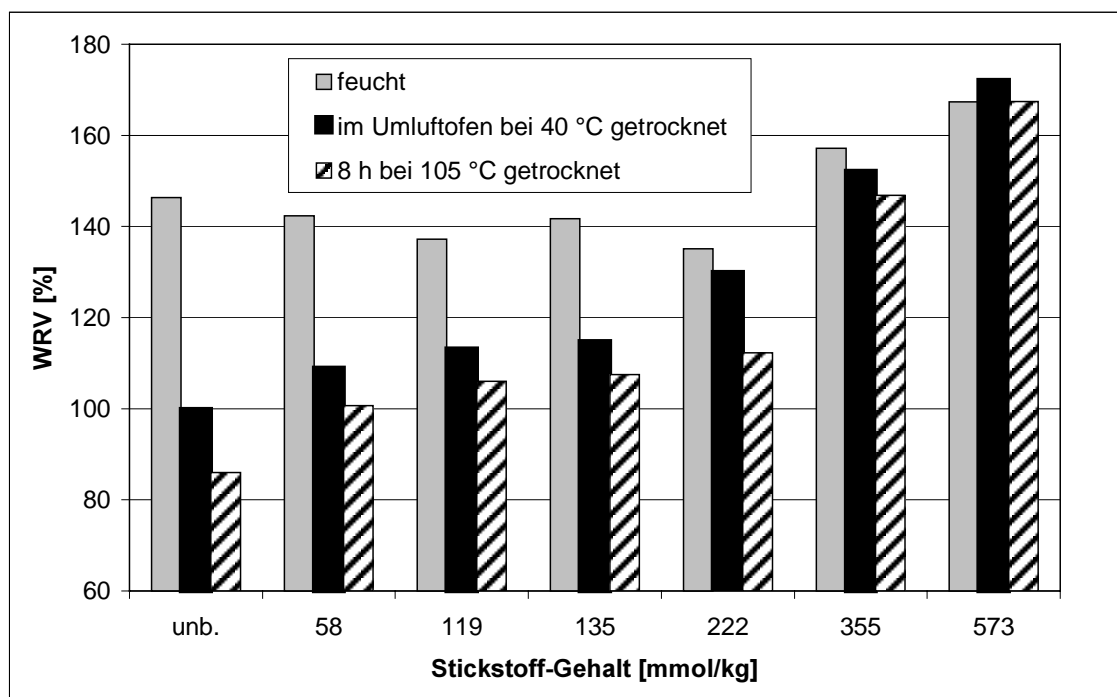


Abb. 38: Wasserrückhaltevermögen von feuchten und verschieden getrockneten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt von mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen

4.3.5 Resümee der Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens derivatisierter Zellstoffe

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch alle hier durchgeführten Modifizierungen von Zellstoffen deren Verhornungsneigung herabgesetzt wird. Dies gilt zum großen Teil auch für Zellstoffe, die den extremen Trocknungsbedingungen von 8 h bei 105 °C ausgesetzt wurden, wobei hier die stärksten Verluste in den WRV-Werten festgestellt wurden.

Bei den mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen hängt die verhornungsmindernde Wirkung der Modifizierung stark von der gleichzeitig gebildeten Menge an Carboxylgruppen ab. Je mehr Carboxylgruppen im Zellstoff vorhanden sind, desto weiter fällt das Wasserrückhaltevermögen durch eine Trocknung von acht Stunden bei 105 °C. Deshalb ist es wichtig, bei diesen Umsetzungen auf nicht allzu hohe Natronlauge-Konzentrationen und geringe Reaktionszeiten zu achten.

Ein entscheidender Faktor, der die Quellfähigkeit der Diethylaminoethylzellstoffe beeinflusst, ist die Natronlauge-Konzentration während der Derivatisierung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß der während der Derivatisierung herrschende Quellzustand der Fasern durch die Modifizierung gleichsam „eingefroren“ wird. Je höher die durch die Natronlauge verursachte Quellung während der Reaktion ist, desto tiefer kann das Reagenz in die Faserstrukturen eindringen, wo es dann mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert. Nach dem Wiederanfeuchten sind diese Stellen, die bei unbehandeltem Zellstoff nur im Alkalischen erreichbar waren, für Wasser mit neutralem pH-Wert wieder größtenteils zugänglich und der Quellwert der Fasern befindet sich auf einem hohen Niveau.

Werden die Zellstoffe weniger stark getrocknet, sind auch geringere Abnahmen im Wasserrückhaltevermögen festzustellen. Dabei ist es – wie aus Abb. 39 zu ersehen – gleichgültig, ob der Zellstoff im Umluftofen (12 h bei 40 °C) oder auf dem Blatt-Trockner (10 min bei 96 °C) getrocknet wird. Daraus folgt, daß im Zellstoff durch die Übertrocknung bei 105 °C weitere Veränderungen stattfinden, die zu einem zusätzlichen Absinken des WRV-Wertes führen. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß bei der Trocknung bei 105 °C mehr Wasser aus dem Zellstoff entfernt wird als bei der Trocknung im Umluftofen. Messungen des Trockengehalts der im Umluftofen getrockneten Zellstoffe ergaben Werte von ca. 96 % Trockengehalt, während die bei 105 °C getrockneten Proben kein feststellbares Wasser mehr enthielten. Die Trockengehaltsmessungen ergaben in diesen Fällen Werte von über 99 %. Die Differenz der Meßwerte zu 100 % ist vermutlich auf die starke Hygroskopie der Zellstoffe in diesem Trockengehaltsbereich und auf die Meßgenauigkeit zurückzuführen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es verschiedene Mechanismen für die bei der Trocknung von Zellstoffen auftretende Verhornung gibt. Die unter milden Bedingungen stattfindenden Veränderungen sind bei den derivatisierten Zellstoffen beim Wiederanfeuchten weitgehend reversibel. Dagegen hat anscheinend die Derivatisierung auf die Veränderungen des Zellstoffs durch die Übertrocknung – jedenfalls bei diesen geringen Derivatisierungsgraden – keinen Einfluß.

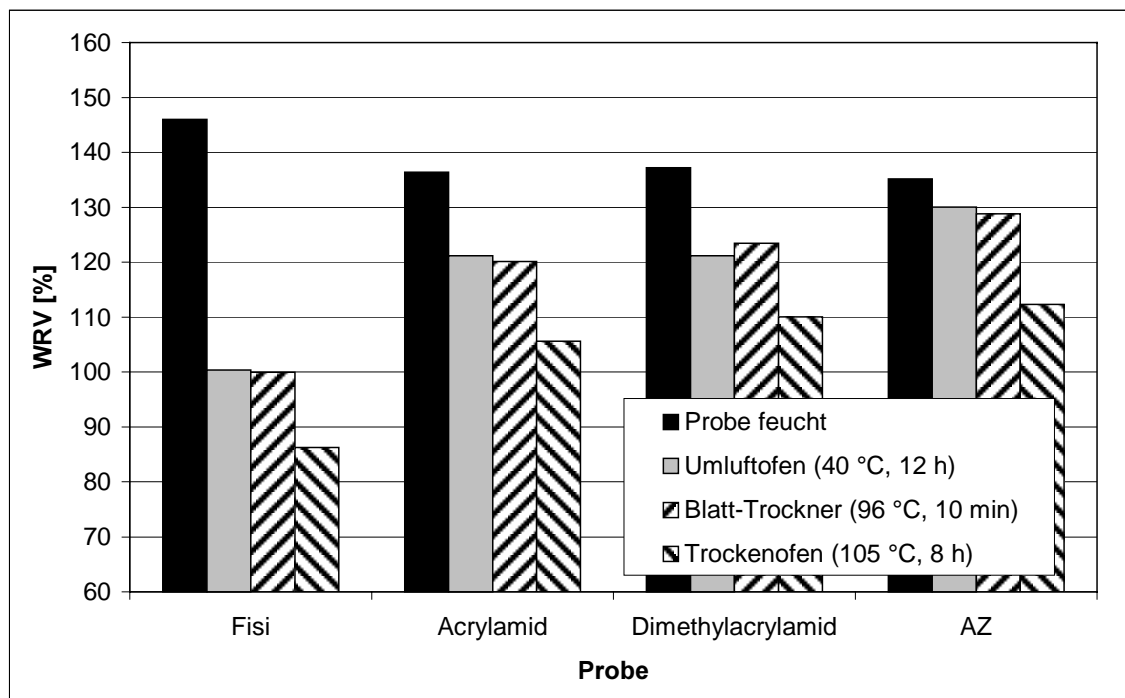


Abb. 39: WRV-Änderung in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen bei verschieden behandelten Zellstoffen und vergleichbarem Derivatisierungsgrad

Vergleicht man die Werte in Abb. 39, die nach schonender Trocknung erhalten wurden, so ist bei gleichen Reaktionsbedingungen und annähernd gleichen Derivatisierungsgraden die größte verhornungsmindernde Wirkung bei den mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid (AZ) derivatisierten Zellstoffen festzustellen. Vermutlich spielt hier der schon in Kap. 4.3.4 erwähnte osmotische Effekt neben der Spacer-Wirkung eine gewichtige Rolle. Orientierende Untersuchungen¹²⁹ an Zellstoffen, die durch Reaktion mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid mit permanent kationischen Gruppen ausgestattet wurden (siehe Abb. 40), zeigen, daß solche Zellstoffe weit weniger verhornen als nicht derivatisierte Zellstoffe (siehe Tab. 11). Da jedoch bei solchermaßen modifizierten Zellstoffen die Festigkeitseigenschaften schlechter ausfielen als bei unmodifizierten¹²⁹, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

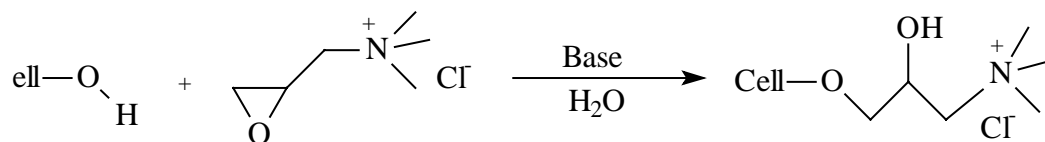


Abb. 40: Kationisierung von Zellstoff mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid

Tab. 11: WRV-Werte unterschiedlich derivatisierter Proben

(Trocknungsbedingungen: 8 h bei 105 °C)

Probe	Stickstoff-Gehalt [%]	WRV _F [%]	WRV _T [%]	WRV-Abnahme [%]
Fisi unbehandelt	-	146	86	41
AA-Zellstoff	315	145	112	23
AZ-Zellstoff	338	148	128	14
Busi unbehandelt	-	158	90	43
Busi kationisiert	331	163	132	19

4.4 Versuche zur Rückgängigmachung der Verhornung

Nun stellte sich natürlich auch die Frage, ob man verhornte Zellstoffe durch eine nachträgliche Derivatisierung wieder enthornen kann. Dazu wurde der initialfeuchte Zellstoff im Umluftofen bei 40 °C getrocknet. Ein Teil des getrockneten Zellstoffs wurde ohne Zusatz des eigentlichen Reagenz den Bedingungen der Reaktion unterworfen - er stellt sozusagen die Blindprobe dar. Bei den anderen Proben waren die Bedingungen dementsprechend, nur daß hier zusätzlich Aziridiniumchlorid in unterschiedlichen Mengen zugegeben wurde.

Wie in Abb. 41 zu sehen, besitzt der initial feuchte, nicht derivatisierte Zellstoff mit einem WRV-Wert von 138 % nach der Trocknung im Umluftofen bei 40 °C ein

Wasserrückhaltevermögen von 97 %. Bei dem Teil des getrockneten Zellstoffs, der ohne Zusatz des eigentlichen Reagenz den Bedingungen der Reaktion unterworfen wurde, erhöht sich das Wasserrückhaltevermögen nur geringfügig. Wird der Zellstoff unter diesen Bedingungen derivatisiert, so ist auch hier nur eine geringe Zunahme des Wasserrückhaltevermögens festzustellen. Ein Anstieg der WRV-Werte ist erst bei sehr hohen Derivatisierungsgraden zu beobachten.

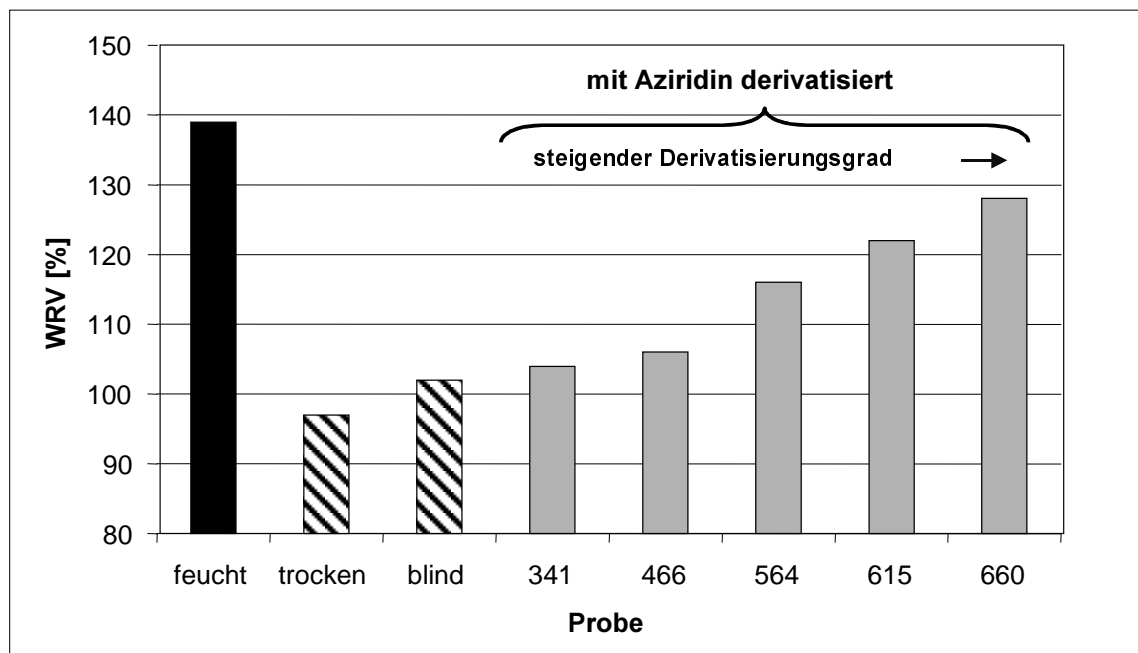


Abb. 41: WRV-Entwicklung durch die Derivatisierung von verhorntem Zellstoff mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid

Der für diesen eindeutigen Effekt verantwortliche Mechanismus ist aber im einzelnen noch nicht aufgeklärt. Man kann sich zwei Modelle vorstellen, die in Abb. 42 skizziert sind: Im ersten Fall findet eine echte Enthornung statt; d.h. die Wasserstoffbrücken in den verhornten Bereichen werden gelöst und man erhält einen Zellstoff mit gleichen Eigenschaften wie ein initial-feucht derivatisierter. Beim zweiten Modell bleiben die verhornten Bereiche während der Derivatisierung im wesentlichen erhalten, die unverhornten Domänen werden bei gleichem Derivatisierungsgrad dadurch jedoch stärker derivatisiert. Diese können nun verstärkt quellen und erhöhen somit das Wasserrückhaltevermögen des getrockneten Zellstoffs nach dem Wiederanfeuchten.

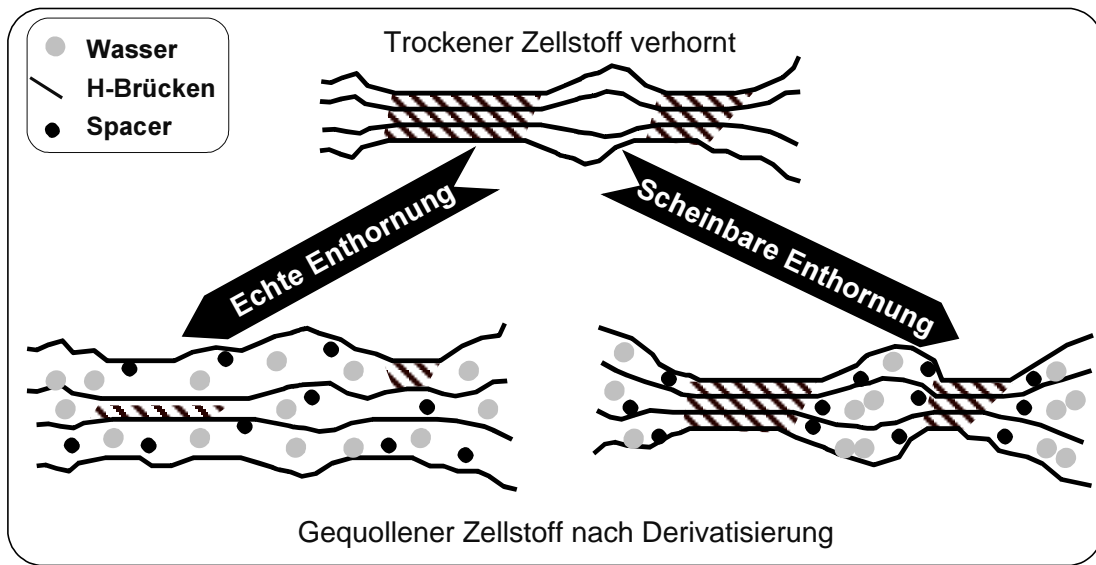


Abb. 42: Mögliche Wirkungsmechanismen der „Enthornung“

Die Ergebnisse aus Abb. 36 deuten stark darauf hin, daß nur eine scheinbare Enthornung möglich ist. Hier ist eindeutig festzustellen, daß hohe Derivatisierungsgrade bei mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid modifizierten Zellstoffen zu einem deutlichen Anstieg des Wasserrückhaltevermögens im nicht getrockneten Zustand führen. Der gleiche Effekt tritt offensichtlich auch bei dem getrockneten Zellstoff auf.

Um diese Hypothese der scheinbaren Enthornung zu überprüfen, wurden auch Versuche unternommen, das Wasserrückhaltevermögen von getrockneten Zellstoffen durch eine Derivatisierung mit Acrylamid zu erhöhen. Bei mit Acrylamid modifizierten Zellstoffen konnte, wie aus Abb. 32 hervorgeht, bei den ungetrockneten Zellstoffen keine Erhöhung der WRV-Werte festgestellt werden. Stimmt die Hypothese der scheinbaren Enthornung, sollte bei dieser Modifizierung der getrockneten Zellstoffe auch keine Zunahme des WRV zu beobachten sein.

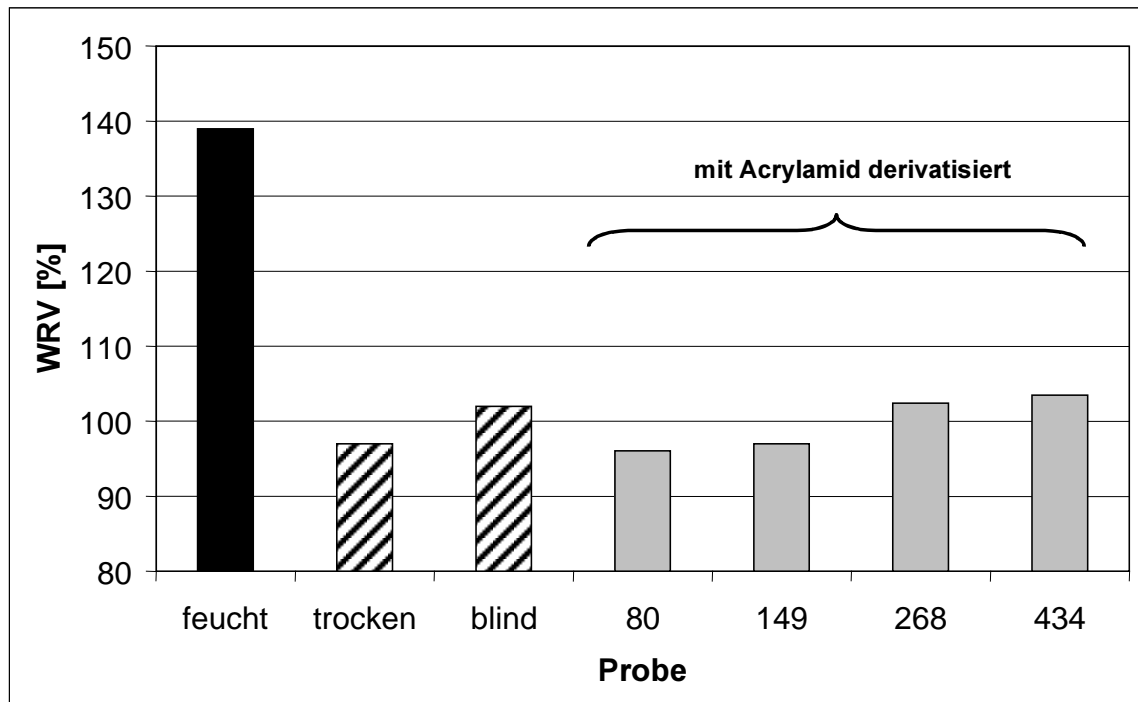


Abb. 43: WRV-Entwicklung durch die Derivatisierung von verhorntem Zellstoff mit Acrylamid

Tatsächlich wird bei der Derivatisierung verhornter Zellstoffe mit Acrylamid kein Anstieg des Wasserrückhaltevermögens beobachtet. Damit kann weitgehend ausgeschlossen werden, daß die eigentlichen verhornten Bereiche bei der chemischen Umsetzung erfaßt werden. Es ist wahrscheinlich, daß die starke Derivatisierung des verhornten Zellstoffs mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid in den noch verbliebenen amorphen Bereichen stattfindet und es dort durch den bereits in Kap. 4.3.4 diskutierten osmotischen Effekt zu einer verstärkten Quellung dieser Bezirke kommt und damit eine Enthornung vorgetäuscht wird.

5 Untersuchungen zu den papiertechnologischen Eigenschaften der Zellstoffe

Die Versuche dieses Abschnittes dienen zur Charakterisierung einiger papiertechnologischer Eigenschaften derivatisierter Zellstoffe. Untersucht wurden das Mahlverhalten, die Rohdichte von Zellstoffblättern, deren statischen Festigkeiten Reißlänge (Bruchkraft) und Berstdruck, die Weiterreißarbeit als dynamische Festigkeit sowie die wesentlichen optischen Eigenschaften.

5.1 Mahlbarkeit der Zellstoffe

Die Bestimmung des Mahlgrades basiert auf der Messung des Entwässerungsverhaltens einer Faserstoffsuspension mit definierter Zusammensetzung. Beim Abfließen der Suspension durch den Siebboden eines genormten Gefäßes (Schopper-Riegler-Mahlgradprüfer) bildet sich dort eine Faserschicht, deren Dichte die Geschwindigkeit des Wasserdurchtritts bestimmt.

Werden Zellstoffe vor der Papierherstellung nicht gemahlen, erhält man Papiere mit geringen Festigkeiten, geringer Rohdichte und oftmals schlechter Formation. Dieses Eigenschaftsspektrum, das für die meisten kommerziellen Papiere wegen der geringen Festigkeiten wie Reißlänge und Berstdruck nicht erwünscht ist, kann durch mechanische Mahlung der Zellstoffe positiv beeinflusst werden. Da der Mahlvorgang je nach Zellstoff und erwünschtem Mahlgrad (SR-Wert) teilweise sehr viel Energie benötigt, ist das Mahlverhalten von Zellstoffen auch im Hinblick auf die Energieeinsparung beim Papierherstellungsprozeß von Bedeutung. Deshalb wurde das Mahlverhalten derivatisierter Zellstoffe im Vergleich zu unbehandeltem Zellstoff untersucht, wobei die Mahlung in der Jokro-Mühle erfolgte.

In Abb. 44 sind die SR-Werte bei mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad und der Mahldauer zu sehen. Man stellt fest, daß durch die Derivatisierung allein der SR-Wert nicht beeinflusst wird. Alle ungemahlenen Zellstoffe besaßen einen SR-Wert zwischen 13 bis 14. Werden die Zellstoffe jedoch gemahlen, so steigt der SR-Wert bei derivatisierten Zellstoffen viel

schneller als bei dem unbehandelten Zellstoff. Die Mahlkurve des Blindwerts (hier wurde der Zellstoff ohne Acrylamid den gleichen Derivatisierungsbedingungen ausgesetzt) verläuft unterhalb der Kurve des unbehandelten Zellstoffs. Dies dürfte auf die alkalische Herauslösung hochquellender Polyosen während des Derivatisierungsprozesses zurückzuführen sein.

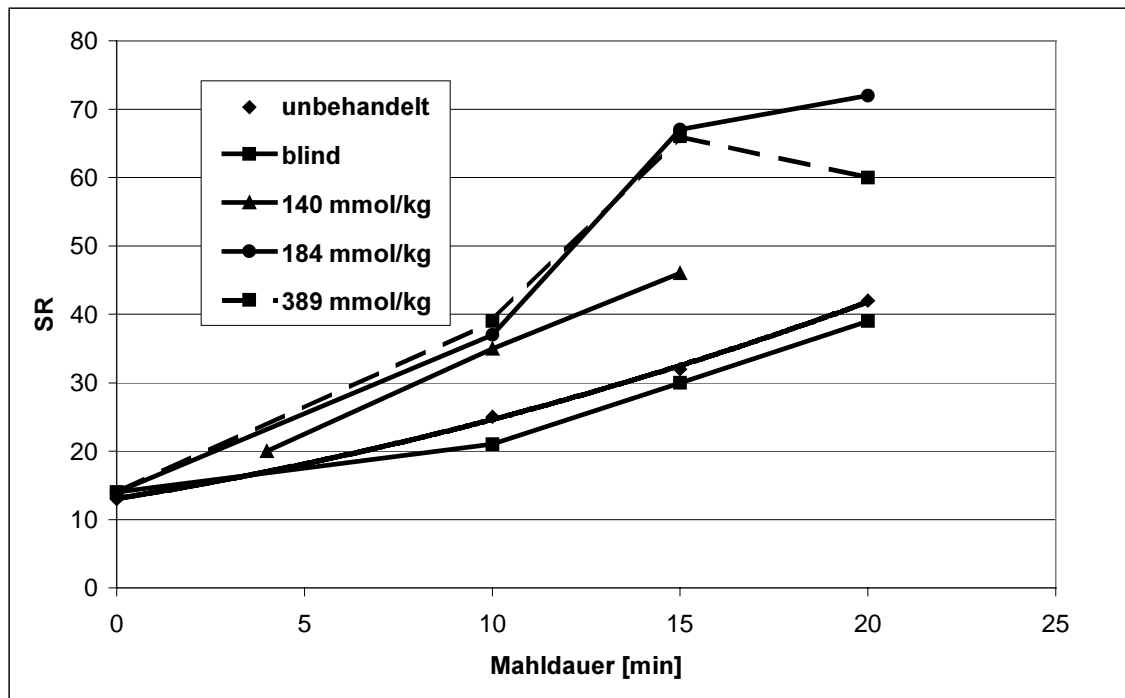


Abb. 44: SR-Werte bei mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad und der Mahldauer

Bei den mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen (siehe Abb. 45) ist eine ähnliche Entwicklung der SR-Werte in Abhängigkeit von der Mahldauer festzustellen. Mit zunehmendem Derivatisierungsgrad steigt auch hier die Mahlsensibilität an. Bei dem Zellstoff mit einem Stickstoffgehalt von 400 mmol/kg Zellstoff tritt die Mahlgraderhöhung mit zunehmender Mahldauer besonders deutlich in Erscheinung. Hier wurde schon nach einer Mahldauer von 5 min ein Schopper-Riegler-Wert von 80 erreicht. Wie auch bei den mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen wird der Filtrationswiderstand der ungemahlenen Zellstoffe durch die Derivatisierung nicht beeinflusst.

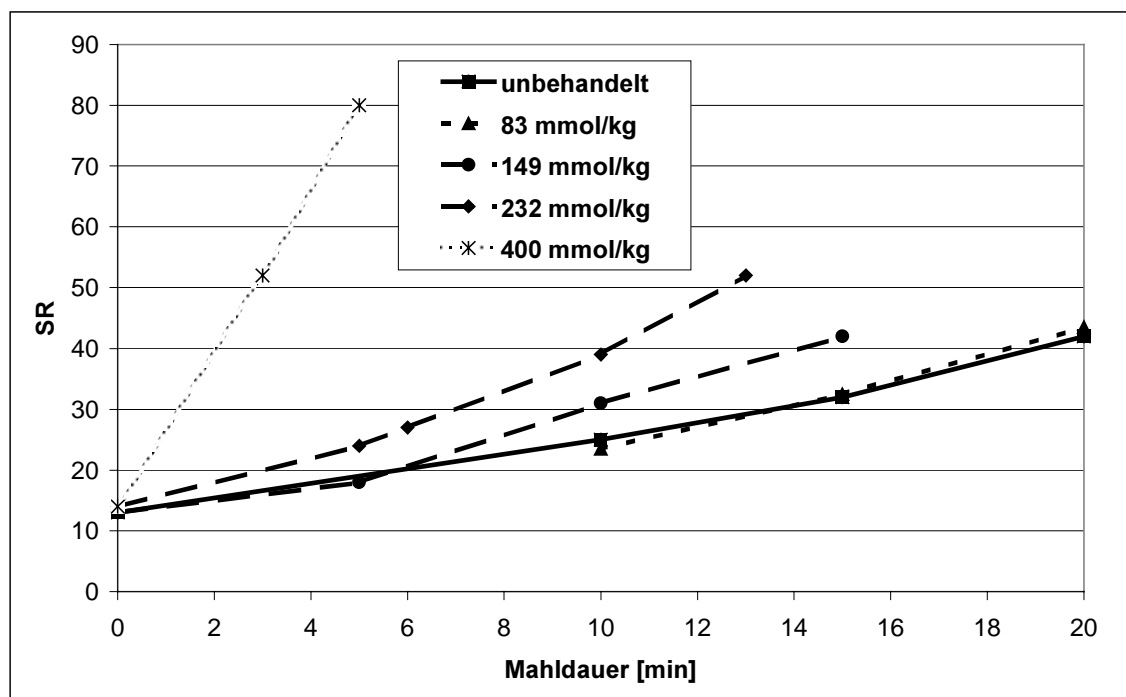


Abb. 45: SR-Werte bei mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad und der Mahldauer

In Abb. 46 ist die prozentuale Zunahme der SR-Werte bei verschiedenen derivatisierten Zellstoffen im Vergleich zum unbehandelten Zellstoff zu sehen, wobei Zellstoffe mit ähnlichen Derivatisierungsgraden ausgesucht wurden und die Mahldauer in allen Fällen 15 min betrug. Es ist festzustellen, daß durch die Derivatisierung mit Acrylamid mit 120 % die größte Zunahme des SR-Wertes bewirkt wird. Aber auch die Zunahme von 40 % bei dem mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoff ist durchaus beachtenswert.

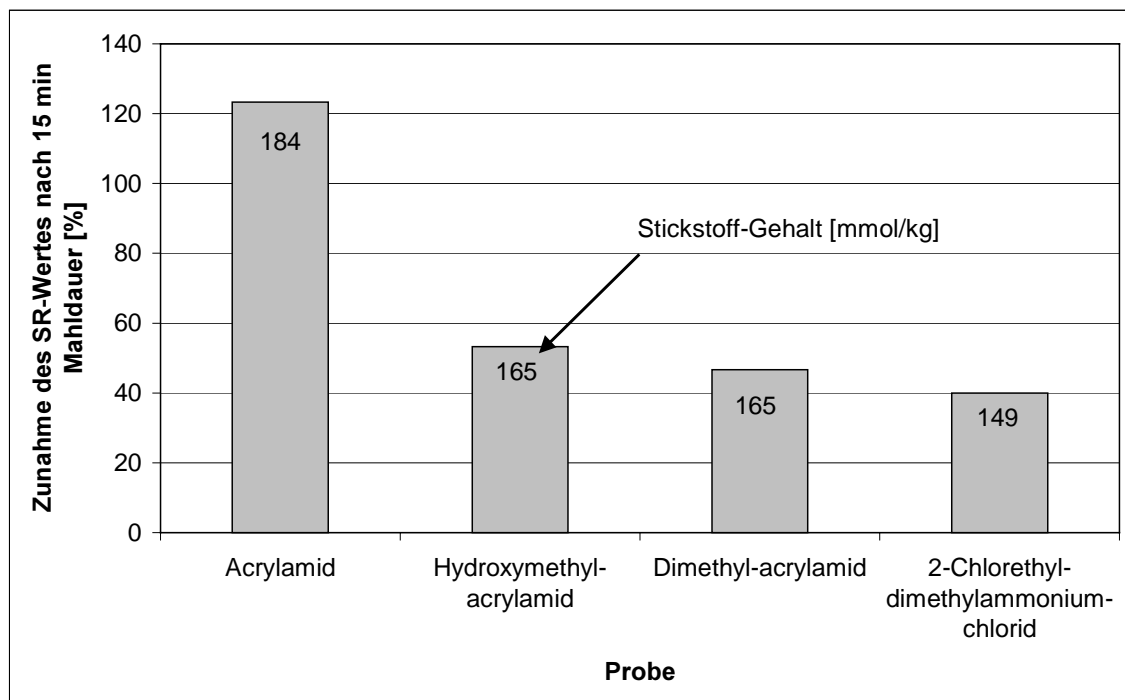


Abb. 46: Zunahme der SR-Werte bei verschiedenen derivatisierten Zellstoffen nach 15 minütiger Mahlung mit der Jokro-Mühle

Ähnliche Ergebnisse bei mit anderen Reagenzien derivatisierten Zellstoffen wurden auch von anderen Autoren^{129,130,131,132} gefunden, wobei jedoch für eine Erklärung dieses Effekts bisher noch kein schlüssiges Modell vorgeschlagen wurde. Allgemein steigt der Filtrationswiderstand und damit der jeweils gemessene Schopper-Riegler-Wert mit wachsendem Feinstoffgehalt und zunehmender Faserflexibilität an, da sich die Fasern bei der Entwässerung dichter ablegen können und der Feinstoff die freien Zwischenräume zwischen den Fasern verstopft. Zusätzlich werden bei der Mahlung durch das Einbringen mechanischer Energie die Fasern teilweise defibrilliert, was sich ebenfalls in einer langsameren und geringeren Entwässerbarkeit äußert. Weitere Faktoren, die einen Einfluß auf die Entwässerbarkeit von Zellstoffen besitzen, sind bei gegebenem Zellstoff zum Beispiel: Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Hilfsmittelzusatz und mechanische Beanspruchung.

Da die zuletzt genannten Parameter bei der Messung des SR-Wertes konstant gehalten wurden, kommt für die Erklärung der erhöhten Mahlsensivität der derivatisierten Zellstoffe nur eine verbesserte Defibrillierung, eine gesteigerte Faserflexibilisierung oder die vermehrte Bildung von Feinstoff in Frage. Um zu überprüfen, inwieweit

tatsächlich bei den derivatisierten Zellstoffen während der Mahlung bei gleicher Mahldauer mehr Feinstoff gebildet wird, wurde die Faserlängenverteilung von verschiedenen modifizierten und auf einen SR-Wert von 30 gemahlenen Zellstoffen gemessen. Die modifizierten Zellstoffe wurden unter den in Tab. 12 aufgeführten Bedingungen derivatisiert.

Tab. 12: Reaktionsparameter bei den durchgeführten Modifizierungen

Reaktionszeit	60 min
Reaktionstemperatur	60 °C
NaOH-Konzentration	1 %ige Lösung
Stoffdichte	17 %

In Tab. 13 ist der Stickstoff-Gehalt, die zum Erreichen von 30 SR benötigte Mahldauer, und der Feinstoff-Gehalt der Proben angegeben. Als Feinstoff-Fraktion wird dabei die Stoffmenge bezeichnet, die von einem Sieb mit einer Maschenweite von 125 µm nicht zurückgehalten wird und damit kleiner als 200 µm ist¹³³.

Tab. 13: Stickstoff-Gehalt, Mahldauer und Feinstoff-Gehalt verschiedener Proben

Probe	Stickstoff-Gehalt [mmol/kg]	Mahldauer [min]	Feinstoff- Gehalt [%]
Unbehandelt (nicht gemahlen)	-	-	31,8
Unbehandelt (30 SR)	-	15	49,1
AA-Zellstoff (nicht gemahlen)	187	-	30,0
AA-Zellstoff (30 SR)	187	7	48,7
AZ-Zellstoff (nicht gemahlen)	222	-	28,9
AZ-Zellstoff (30 SR)	222	6	46,1

Aus Tab. 13 geht hervor, daß die Feinstoff-Fraktion vor und nach der Mahlung bei allen Zellstoffen gleich groß ist, obwohl die derivatisierten Zellstoffe zum Teil erheblich weniger gemahlen worden sind. Auch bei den in Abb. 47 gezeigten kumulierten Häufigkeiten der Faserlängen erkennt man keinen Unterschied zwischen den einzelnen Zellstoffen.

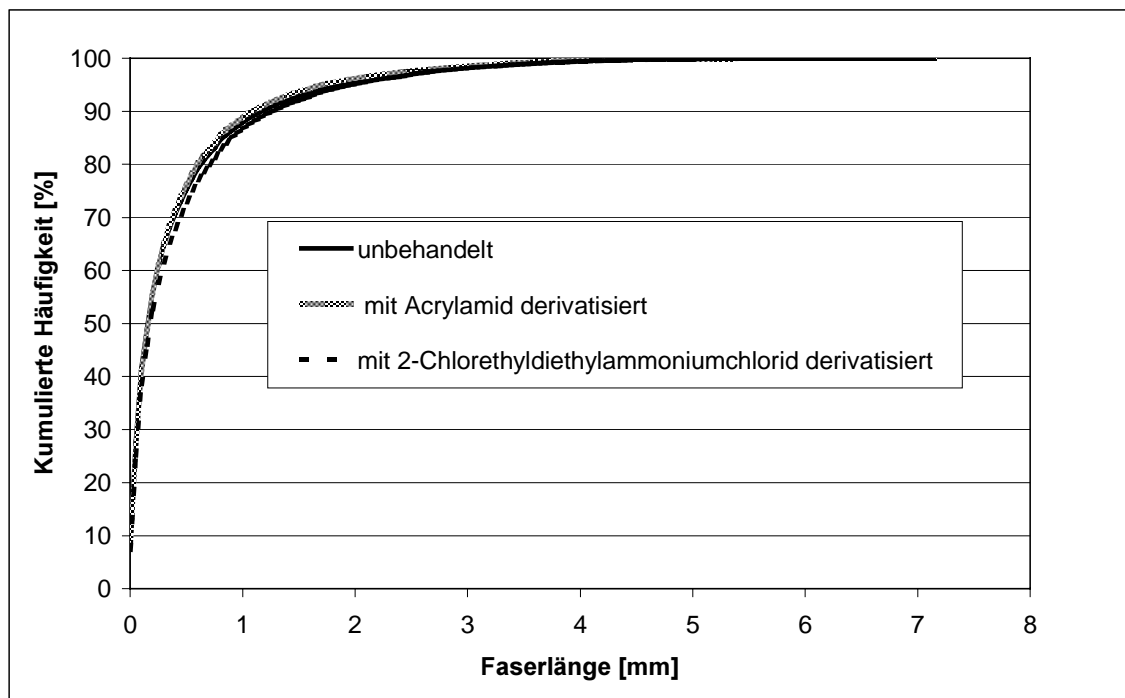


Abb. 47: Kumulierte Häufigkeiten verschiedener Faserlängen bei unterschiedlich derivatisierten Zellstoffen (Zellstoffe alle auf SR 30 gemahlen)

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß durch die Derivatisierung der Zellstoff leichter defibrilliert wird und dabei bei gleicher Mahldauer gleichzeitig auch mehr Feinstoff erzeugt wird als bei nicht derivatisierten Zellstoffen. Dies weist darauf hin, daß die eingeführten Spacergruppen vorwiegend auf den inneren Fibrillenoberflächen in der Zellwand gebunden werden, wodurch die Defibrillierung erleichtert wird. Bei Untersuchungen des Mahlverhaltens von kationisch derivatisierten Zellstoffen beobachtete Käufer¹³⁰ ebenfalls einen starken Einfluß der Kationisierung auf die Mahlbarkeit. Als Ursache vermutet der Autor die Verminderung der Zahl der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen in den kationisierten Faserbereichen. Die in dieser Arbeit gefundene leichtere Freisetzung von Feinstoff bei derivatisierten Zellstoffen während der Mahlung unterstützt diese Hypothese. Zur Defibrillierung und zur Freisetzung von Feinstoff müssen Wasserstoffbrückenbindungen gesprengt werden. Die dazu benötigte Energie wird durch die Mahlung eingebracht. Es wäre möglich, daß die eingeführten Gruppen die Zahl der Wasserstoffbrücken reduzieren und damit bei gleicher Mahlenenergie eine größere Menge an Feinstoff generiert werden kann.

5.2 Einfluß der Modifizierung auf die Rohdichte von Laborblättern

Die Rohdichte gehört zu den Grundeigenschaften eines Papiers. Da sie sehr stark vom jeweiligen Mahlgrad abhängt, werden in diesem Kapitel nur Proben mit einem SR-Wert von 30 verglichen. Wie man in Abb. 48 erkennen kann, bewirken die Reaktionsbedingungen ohne Derivatisierungsreagenz bereits einen geringen Abfall der Rohdichte. Mit zunehmendem Derivatisierungsgrad nimmt die Rohdichte der Laborblätter jedoch zu.

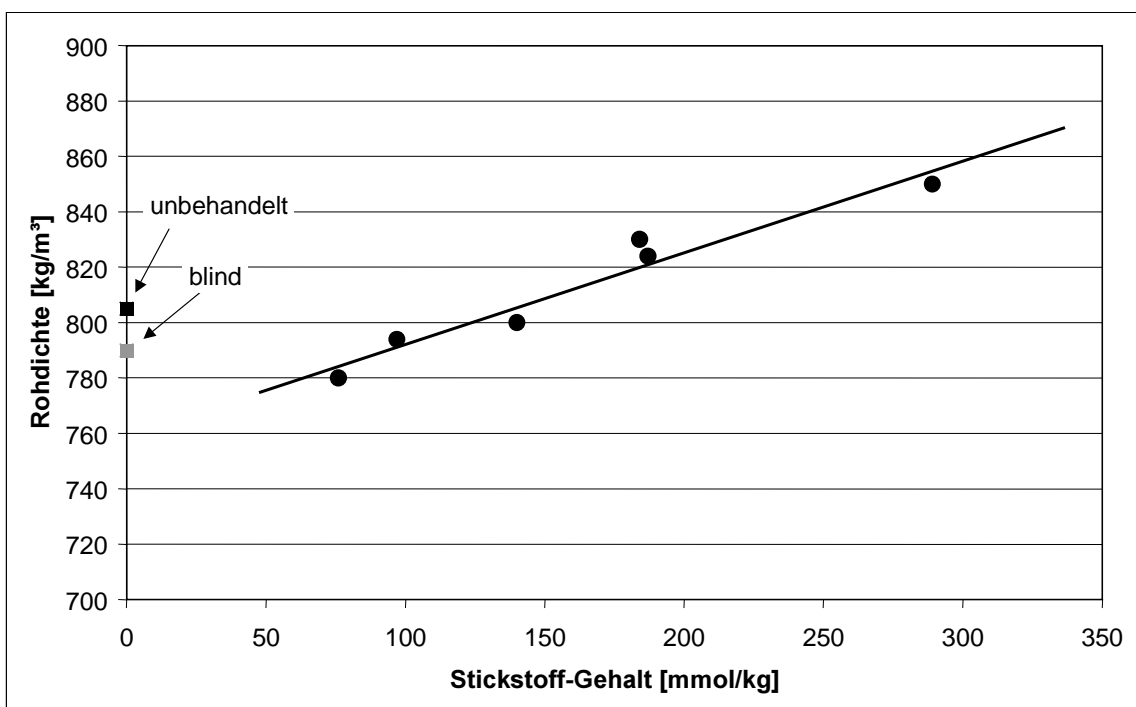


Abb. 48: Rohdichte mit Acrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

Bei den mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen ist ebenfalls ein leichter, aber kaum signifikanter, Anstieg der Rohdichte mit zunehmendem Derivatisierungsgrad zu erkennen (Abb. 49).

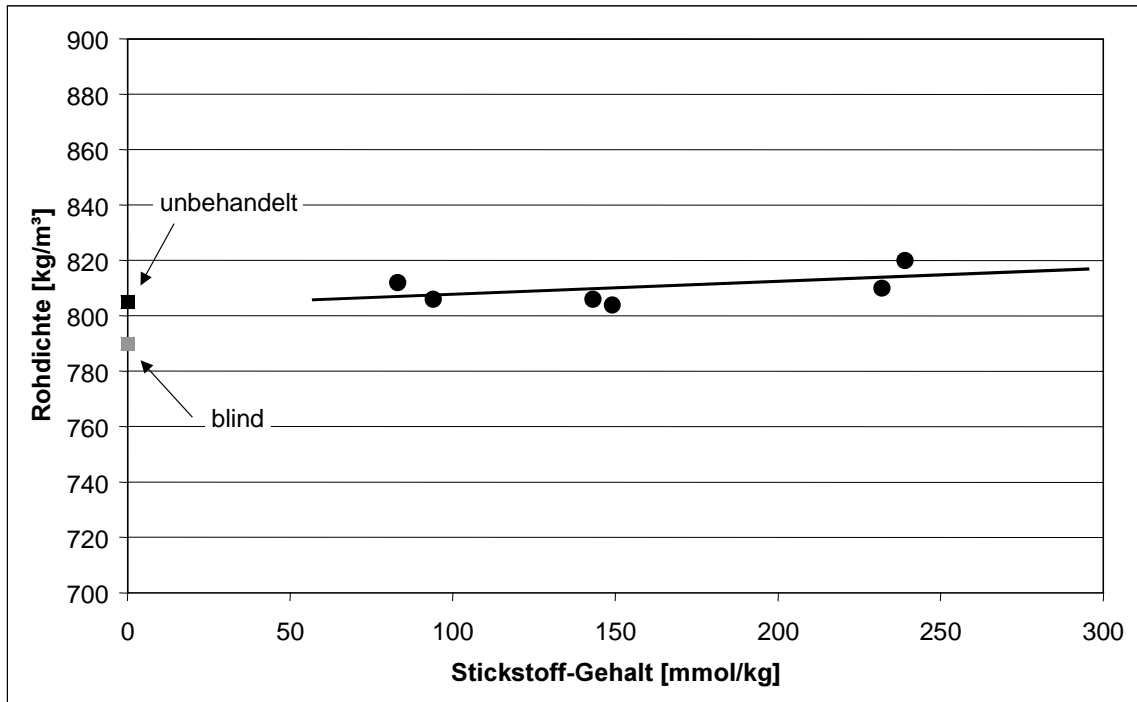


Abb. 49: Rohdichte mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

Die Rohdichte eines Laborblattes kann bei sonst gleichbleibenden Herstellungsbedingungen und gegebenem Zellstoff normalerweise nur durch Mahlung beeinflusst werden. Dabei wird zum einen mehr Feinstoff freigesetzt, der die Lücken zwischen den Fasern füllt und damit die Rohdichte ansteigen läßt, und zum anderen durch die bessere Hydratation der Faser die Faserflexibilität erhöht, so daß die Fasern sich während der Trocknung enger aneinander schmiegen können. Da wie schon in Tab. 13 gezeigt, der Feinstoffgehalt bei 30 SR bei allen Zellstoffen gleich ist, kann dies nicht der Grund für den Anstieg der Rohdichte sein. Damit ist dies ein weiterer Hinweis darauf, daß die Derivatisierung eine Zunahme der Faserflexibilität bewirkt, und zwar umso mehr, je höher der Derivatisierungsgrad ist.

Die Rohdichte ist normalerweise ein sehr guter Indikator für die resultierenden mechanischen Festigkeiten von Papieren gleicher Zusammensetzung, weil ein Anstieg der Rohdichte gewöhnlich zu einer Erhöhung der Anzahl an Faser-Faser-Bindungen und damit zu höheren Festigkeiten führt.

5.3 Änderung der mechanischen Eigenschaften

Es ist bekannt, daß die Mahlung von Zellstoff zu erhöhten Festigkeitswerten des daraus hergestellten Papiers führt. Dies läßt sich durch die Freisetzung von Feinstoff erklären, der sich bei der Blattbildung in Hohlräumen zwischen den Fasern absetzt, zu seinen in Nachbarschaft befindlichen Fasern während der Trocknung Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet und so die Festigkeiten erhöht. Darüberhinaus führt die ebenfalls mit der Mahlung verbundene Defibrillierung der Faseroberfläche aufgrund der größeren Faseroberfläche und der steigenden Faserflexibilität zu einem innigeren Faser-Faser-Kontakt und damit zu einer erhöhten Zahl an Zwischenfaserbindungen, was sich ebenfalls festigkeitssteigernd auswirkt. Dabei wird bei allen Festigkeitswerten mit zunehmendem Mahlgrad ein Maximum durchschritten, wobei die Lage des Maximums vom verwendeten Faserstoff und der gemessenen Festigkeit abhängt. Der Abfall bei zu starker Mahlung ("Übermahlung") kommt durch eine dann überhandnehmende Faserkürzung und Beeinträchtigung der Einzelfaserfestigkeit zustande. Da jedoch die Zellstoffe je nach Derivatisierungsgrad und –art bei gleicher Mahldauer unterschiedliche SR-Werte aufweisen, wurden aufgrund der besseren Vergleichbarkeit alle nachstehend gezeigten Werte auf einen SR von 30 interpoliert.

5.3.1 Über michaelanologe Derivatisierung modifizierte Zellstoffe

5.3.1.1 Reißlänge und Berstdruck

Wie aus Abb. 50 zu ersehen ist, nehmen die Reißlänge und der Berstdruck bei mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen bei gleichem SR-Wert mit steigendem Modifizierungsgrad zu. Wird der Zellstoff den Reaktionsbedingungen ohne Derivatisierungsreagenz ausgesetzt (blind), so sinken die Festigkeiten zunächst. Zurückzuführen ist dies auf das Entfernen von Polyosen aus dem Zellstoff durch den Einfluß von Natronlauge. Das Absinken der Festigkeiten bei dem am höchsten derivatisierten Zellstoff konnte bisher noch nicht geklärt werden, es dürfte sich aber um einen Effekt handeln, der auf ähnlichen Ursachen wie die Übermahlung beruht.

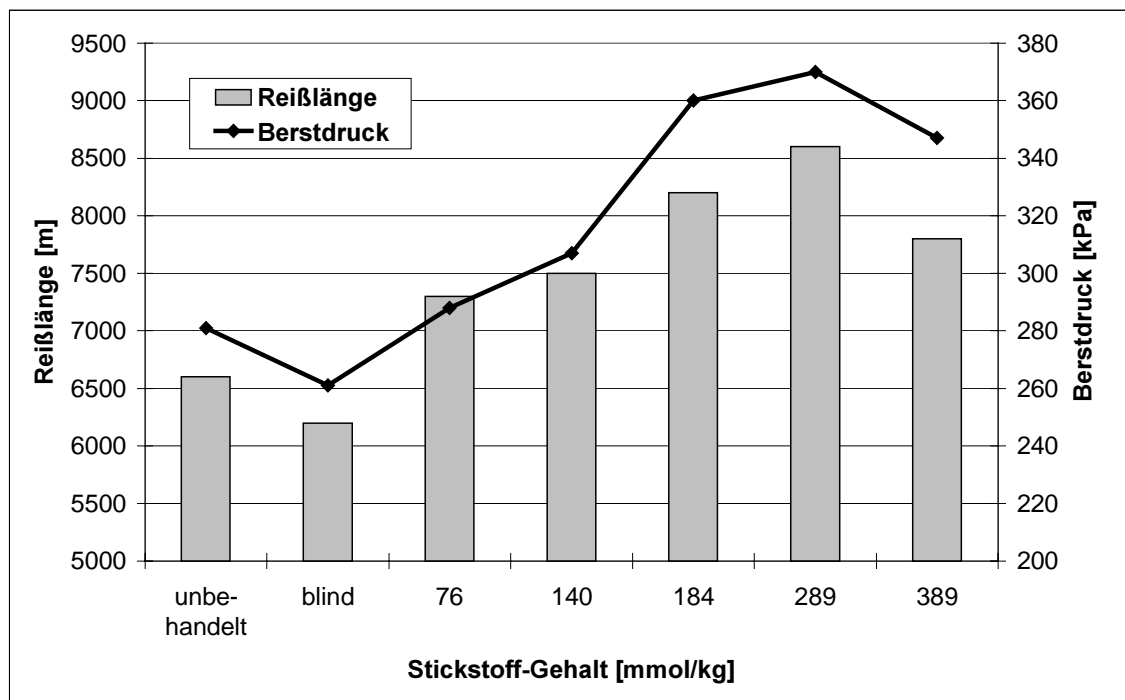


Abb. 50: Reißlänge und Berstdruck mit Acrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

Ein gänzlich anderes Bild ergibt sich aus Abb. 51, in der die Reißlänge und der Berstdruck mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt zu sehen ist. In diesem Fall blieben mit zunehmendem Derivatisierungsgrad die Festigkeiten allenfalls auf konstantem Niveau, während bei den mit Dimethylacrylamid modifizierten Zellstoffen (siehe Abb. 52) wieder ein Anstieg der Festigkeiten in der gleichen Größenordnung wie bei den mit Acrylamid derivatisierten erfolgt. So können z. B. durch eine Derivatisierung auf einen Stickstoff-Gehalt von 159 mmol/kg die Werte für Reißlänge oder Berstdruck um ca. 40 % gesteigert werden.

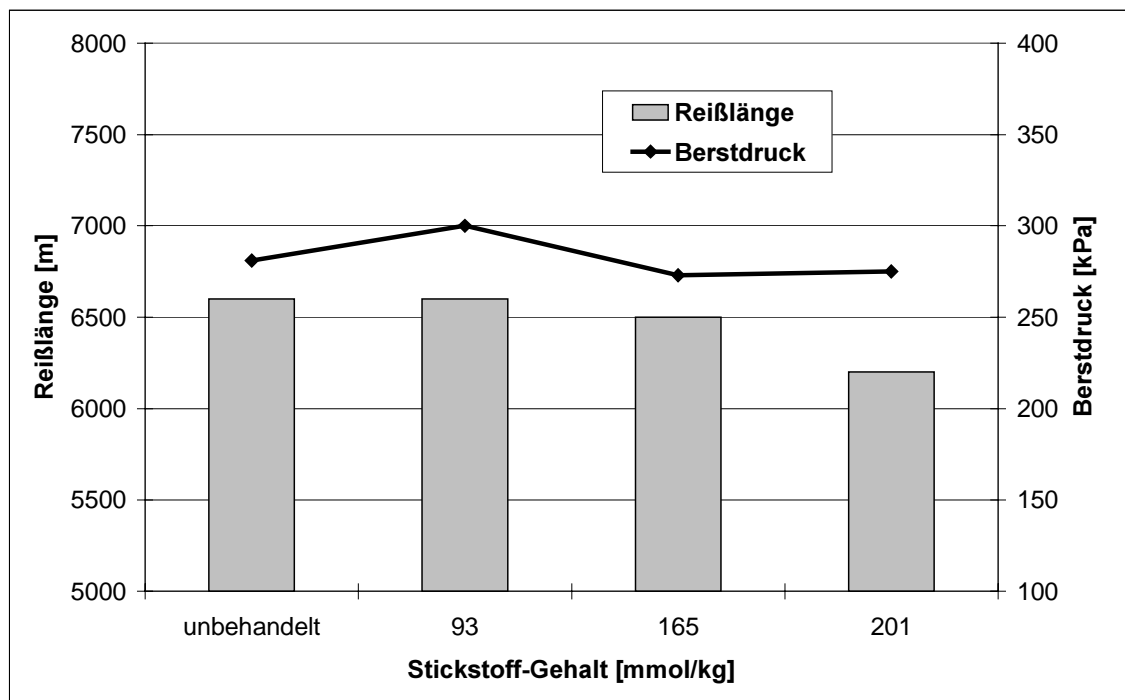


Abb. 51: Reißlänge und Berstdruck mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

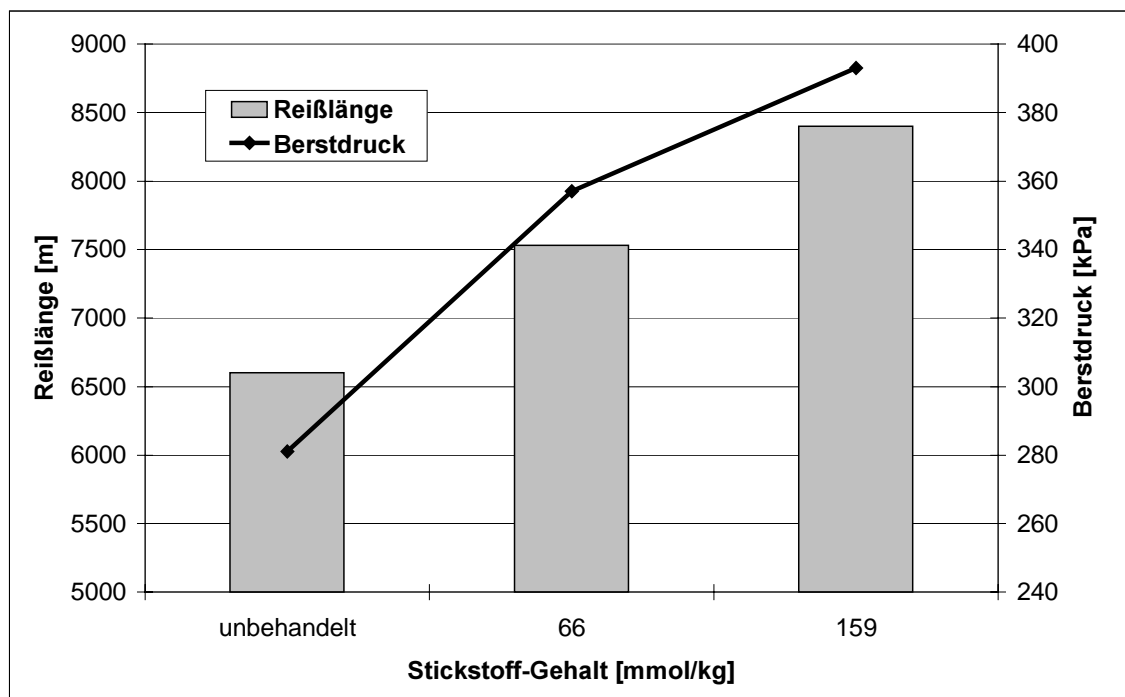


Abb. 52: Reißlänge und Berstdruck mit Dimethylacrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

5.3.1.2 Doppelfalzzahl und Weiterreißarbeit

In den folgenden drei Abbildungen (Abb. 53, Abb. 54, Abb. 55) sind die Doppelfalzzahl und die Weiterreißarbeit in Abhängigkeit von der Derivatisierungsart und dem Stickstoff-Gehalt zu sehen. In allen Fällen sinkt die Weiterreißarbeit mit zunehmendem Derivatisierungsgrad. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da die Weiterreißarbeit üblicherweise eine negative Korrelation zum Verlauf von Festigkeiten wie Reißlänge und Berstdruck aufweist¹³⁴ und in Kap. 5.3.1.1 festgestellt wurde, daß diese Festigkeiten bei mit Acrylamid und Dimethylacrylamid derivatisierten Zellstoffen mit zunehmendem Modifizierungsgrad ansteigen. Umgekehrt sollte die Weiterreißarbeit bei mit Hydroxymethylacrylamid modifizierten Zellstoffen eigentlich ansteigen, da hier (Abb. 51) ein Absinken der Reißlänge zu beobachten war. Aus Abb. 54 geht jedoch hervor, daß die Weiterreißarbeit bei diesen Zellstoffen ebenfalls abnimmt. Insgesamt bewegt sich die Abnahme der Weiterreißarbeit jedoch in einem moderaten Bereich von ca. 15 bis 20 % bei den hoch derivatisierten Zellstoffen.

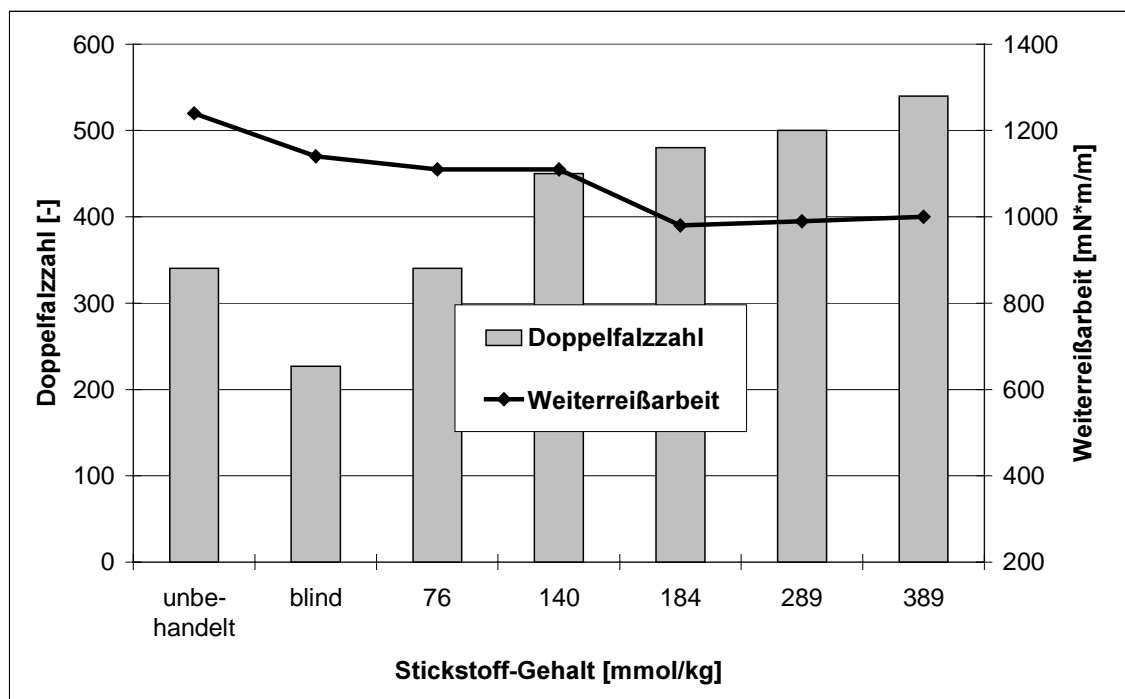


Abb. 53: Doppelfalzzahl und Weiterreißarbeit mit Acrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

Die Doppelfalzzahlen der verschieden derivatisierten Zellstoffe verlaufen in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad analog zu der Reißlänge und dem Berstdruck. So steigen mit zunehmendem Derivatisierungsgrad die Doppelfalzzahlen bei mit Acrylamid und Dimethylacrylamid modifizierten Zellstoffen an, während bei den mit Hydroxymethylacrylamid modifizierten Zellstoffen eine Abnahme festzustellen ist.

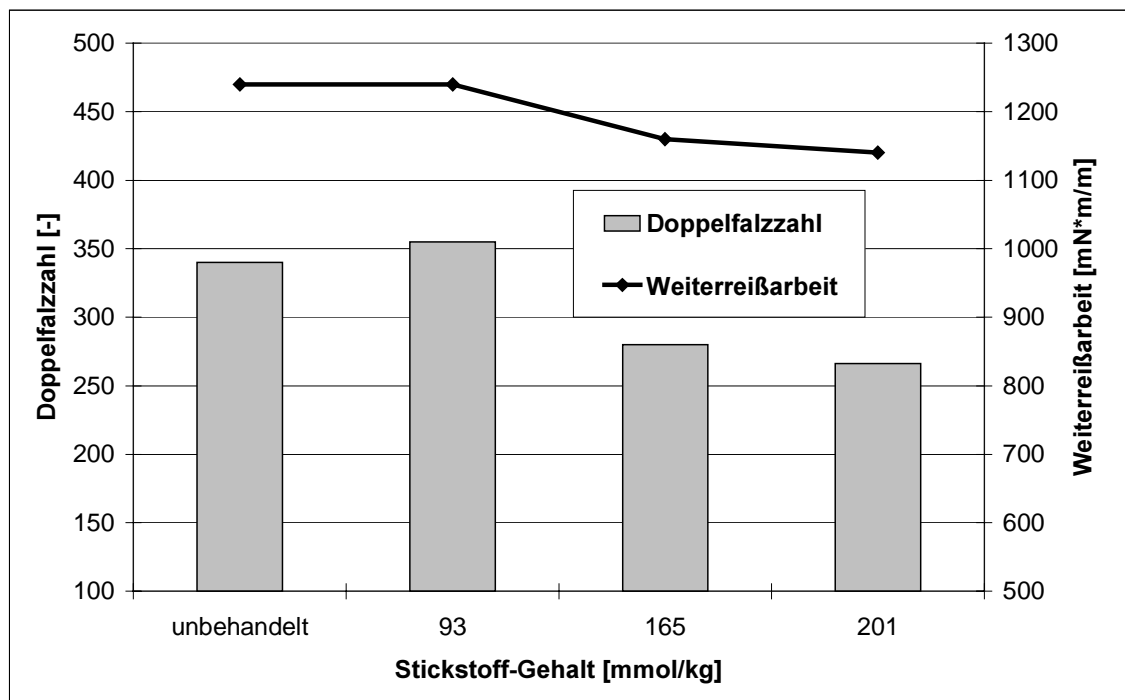


Abb. 54: Doppelfalzzahl und Weiterreißarbeit mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

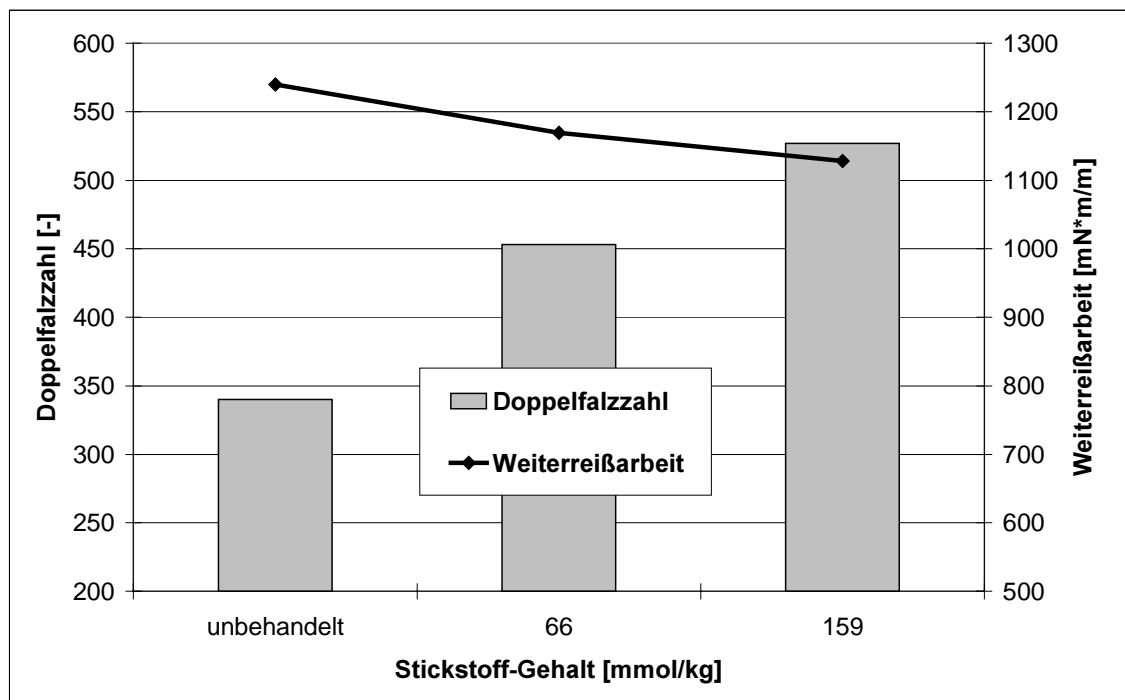


Abb. 55: Doppelfalzzahl und Weiterreißarbeit mit Dimethylacrylamid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

5.3.2 Mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierte Zellstoffe

Die Festigkeitseigenschaften der mit 2-Chlorethyldimethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffe sind in den folgenden Abbildungen aufgeführt. Die Entwicklung der Reißlänge und des Berstdrucks in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (siehe Abb. 56) zeigt auffallende Unterschiede im Vergleich zu den Michaelanalog derivatisierten Zellstoffen. Die Reißlänge nimmt bei steigenden Derivatisierungsgraden bei den DEAE-Zellstoffen nur moderat zu. Der Berstdruck bleibt auf gleichem Niveau wie der unbehandelte Zellstoff. Das gleiche Verhalten zeigt auch die Doppelfalzzahl (Abb. 57), während die Weiterreißarbeit analog zu den Carbamoylzellstoffen mit zunehmendem Stickstoff-Gehalt fällt.

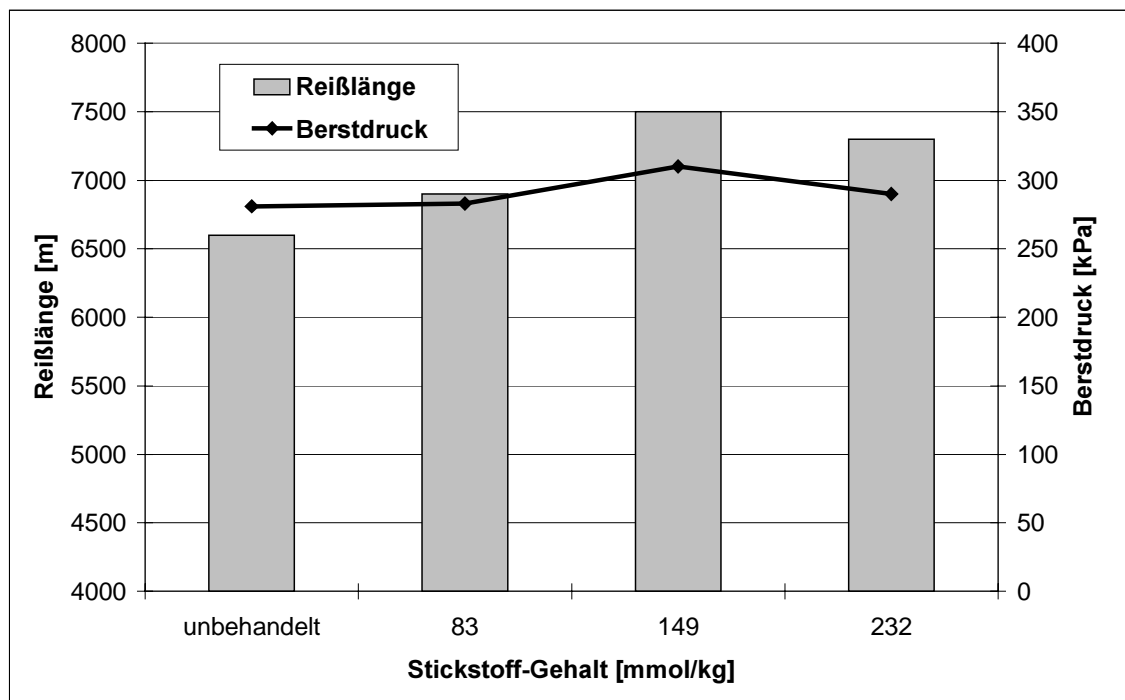


Abb. 56: Reißlänge und Berstdruck mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

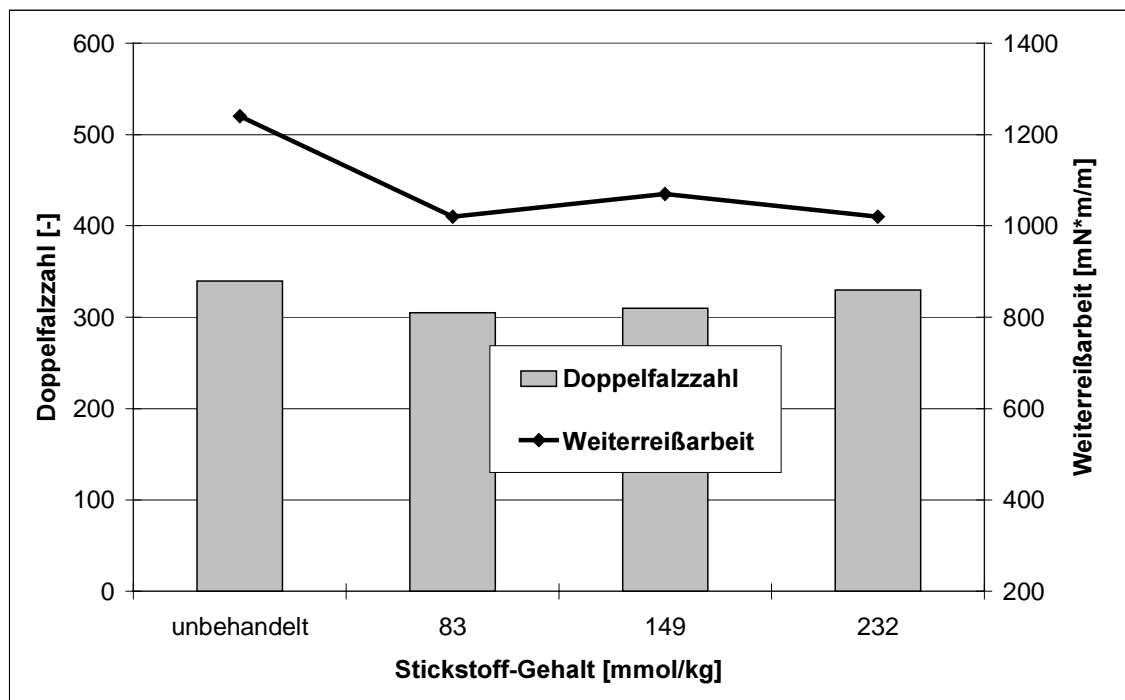


Abb. 57: Doppelfalzzahl und Weiterreißarbeit mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

5.4 Änderung der optischen Eigenschaften

Wie aus Abb. 58 ersichtlich ist, fällt der Weißgrad bei mehr oder weniger allen Zellstoffen mit zunehmendem Derivatisierungsgrad, wobei die größte Abnahme bei den mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen zu beobachten ist. Die mit Hydroxymethylacrylamid derivatisierten Zellstoffe behalten im Großen und Ganzen den Weißgrad des nicht behandelten Zellstoffs bei. Die Messung der Opazität erbrachte die gleichen Tendenzen wie die Weißgradmessungen (siehe Abb. 59). In diesem Fall wurden jedoch die geringsten Opazitäten bei den mit Dimethylacrylamid modifizierten Zellstoffen gefunden.

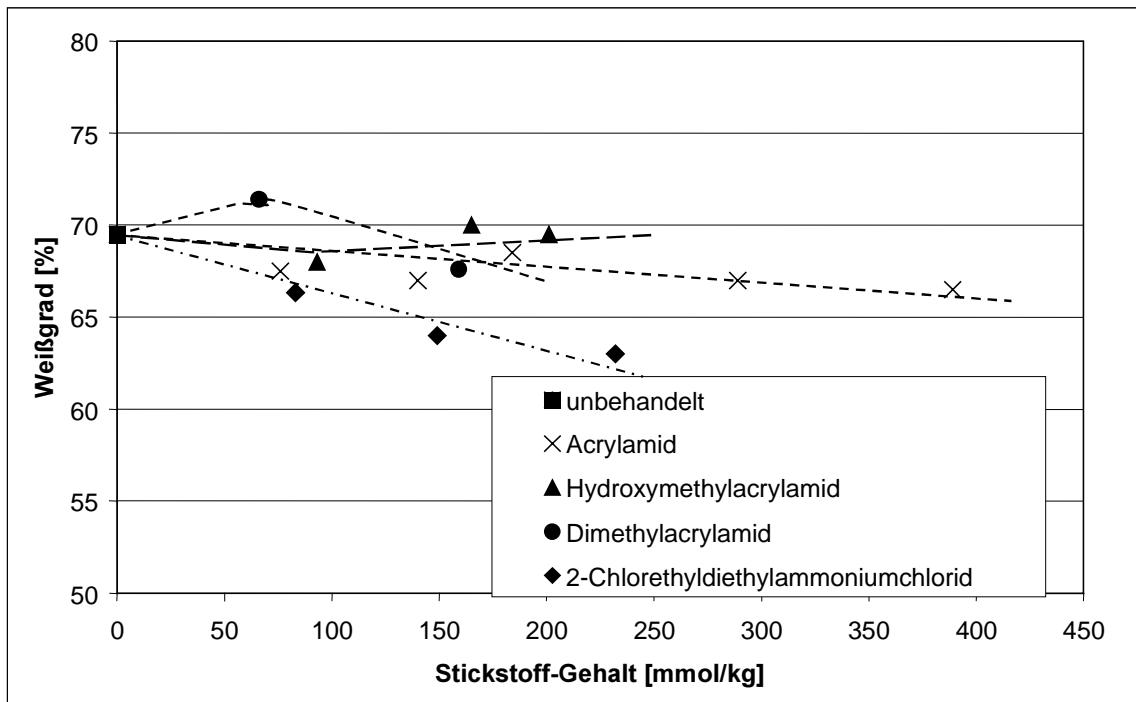


Abb. 58: Weißgrad verschieden derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

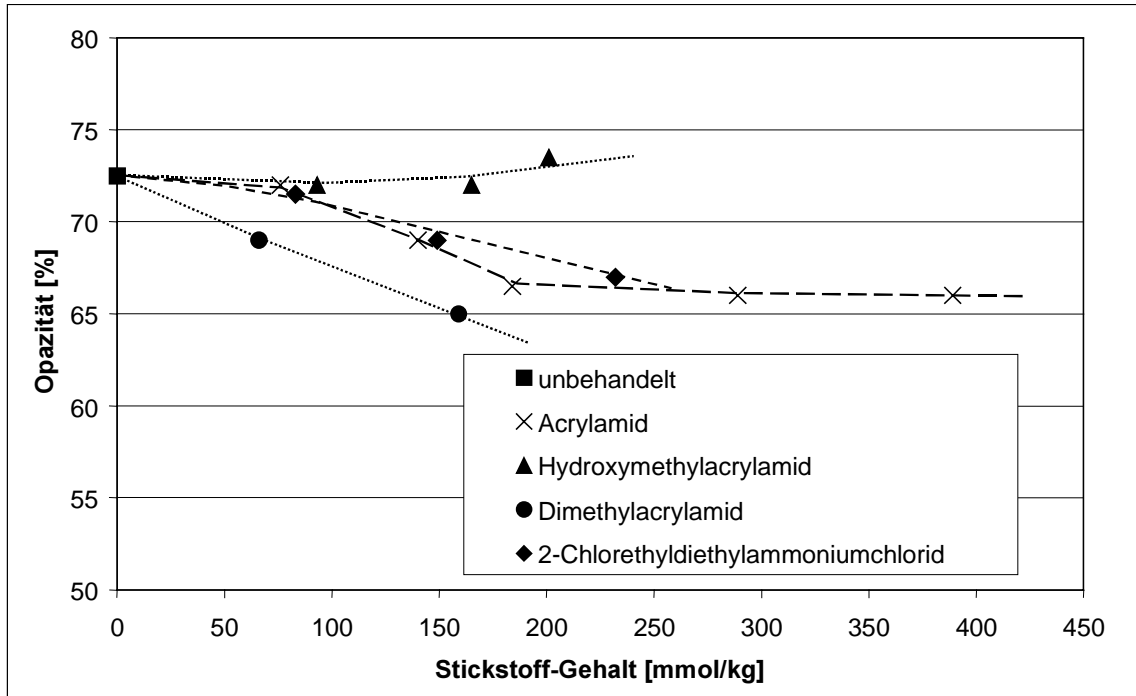


Abb. 59: Opazität verschieden derivatisierter Zellstoffe in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

6 Untersuchungen zu den Recycling-Eigenschaften der Zellstoffe

Um das Recyclingverhalten der derivatisierten Zellstoffe im Vergleich zum unbehandelten Zellstoff beurteilen zu können, wurden die Zellstoffe einem modellhaften Laborrecycling unterworfen. Das Ablaufschema ist in Abb. 60 zu sehen. Die initialfeuchten derivatisierten Zellstoffe bzw. der unbehandelte Fichtensulfitzellstoff wurden über Nacht eingeweicht, auf 30 SR gemahlen und aus diesen Zellstoffen Blätter hergestellt, die den “Nullten“ Recyclingzyklus darstellen. Daraufhin wurde ein Teil der Blätter manuell zerrissen, wieder eingeweicht, auf 30 SR gemahlen und es wurden wieder Blätter hergestellt. Dies sind die Blätter des ersten Zyklus. Das Prozedere wurde nun noch zweimal wiederholt, so daß insgesamt vier Zyklen für die Beurteilung zur Verfügung standen.

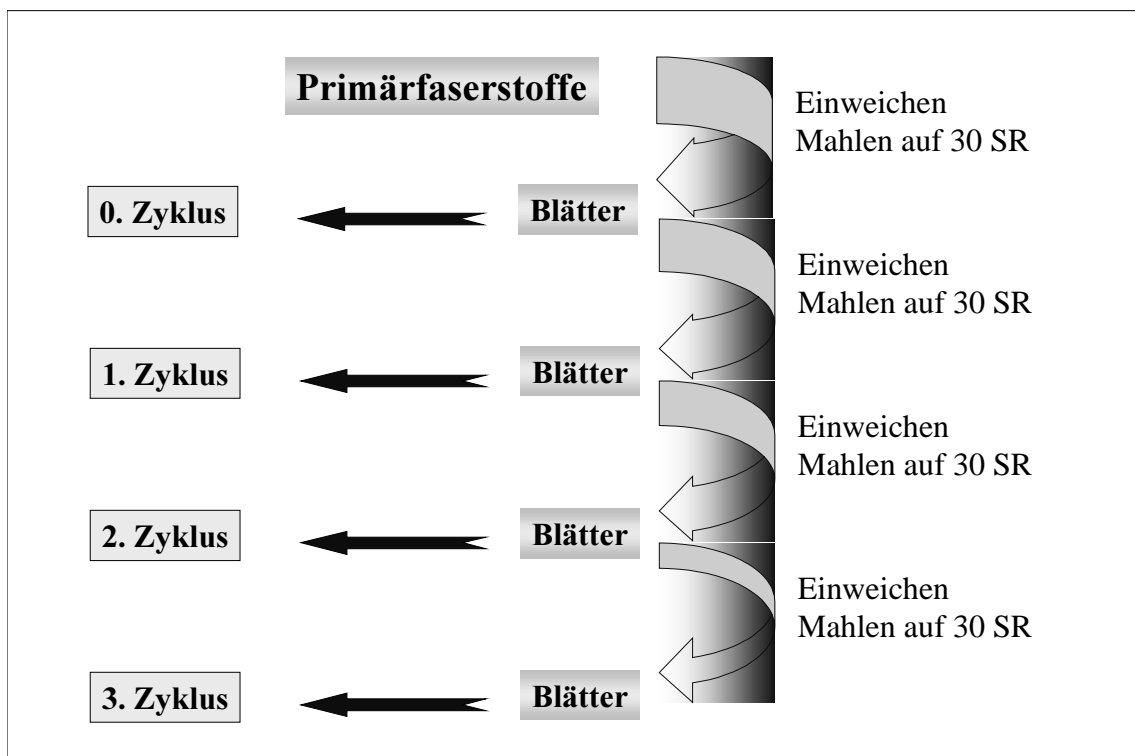


Abb. 60: Ablaufschema des modellhaften Laborrecyclings

6.1 Änderung des Wasserrückhaltevermögens

In der folgenden Abbildung (Abb. 61) wird der Einfluß wiederholter Trocknungs- und Befeuchtungszyklen auf das Wasserrückhaltevermögen bei den verschiedenen Zellstoffen deutlich. Der ungemahlene Zellstoff wurde vor jedem Zyklus über Nacht eingeweicht, danach 20 min desintegriert und darauf auf dem Blattröckner getrocknet. Man erkennt den starken Abfall des WRV-Wertes nach dem ersten Trocknungsschritt beim unbehandelten Fichtensulfitzellstoff. Die Abnahme bei den modifizierten Zellstoffen fällt bei ungefähr gleichem Derivatisierungsgrad weit geringer aus, wobei der mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid umgesetzte Zellstoff die besten Werte liefert.

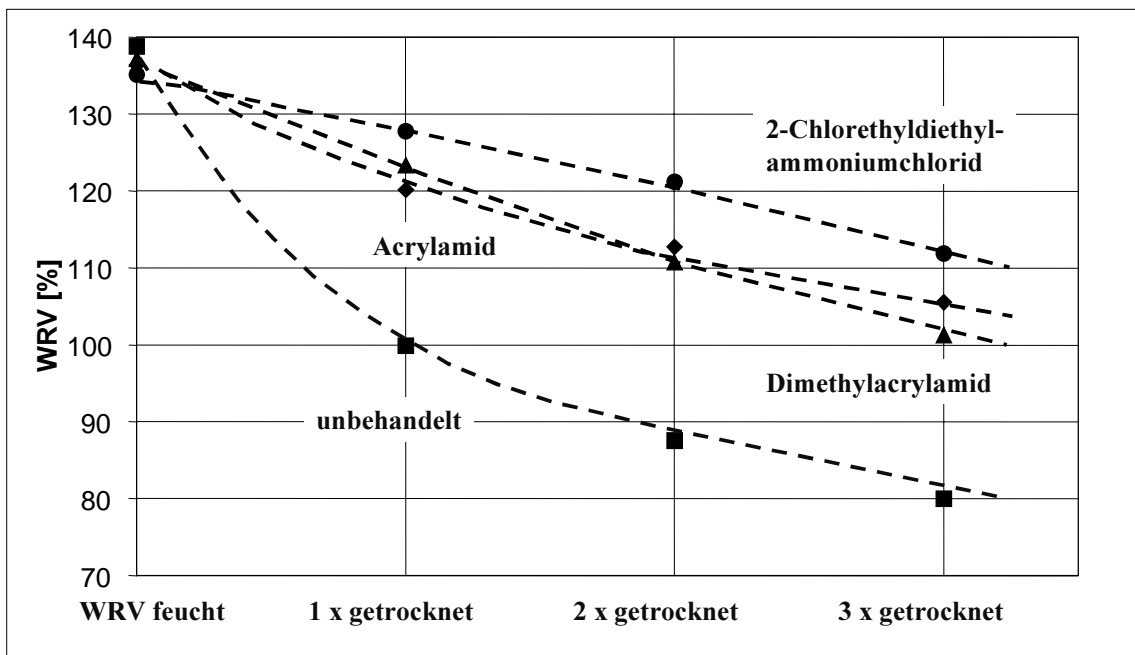


Abb. 61: WRV-Änderung in Abhängigkeit von der Anzahl der Trockenzyklen bei verschieden behandelten Zellstoffen

6.2 Änderung der mechanischen Eigenschaften

In Abb. 62 ist die Änderung des Berstdrucks durch das Rezyklieren bei verschieden behandelten Zellstoffen zu sehen. Während der Berstdruck beim unbehandelten Zellstoff mit zunehmender Zahl an Recyclingschritten deutlich abnimmt, ist bei den modifizierten Zellstoffen keine bzw. nur eine sehr geringe Abnahme festzustellen.

Gleichzeitig sieht man, daß durch die Derivatisierung direkt der Berstdruck der Laborblätter ansteigt, wobei eine besonders hohe Zunahme bei den mit Acrylamid und Dimethylacrylamid umgesetzten Zellstoffen zu beobachten ist. Der Anstieg beträgt bei diesen Zellstoffen beim nullten Zyklus über 20 %. Beim dritten Zyklus beträgt die Differenz der Berstdrücke aufgrund des Abfalls des Berstdrucks beim unbehandelten Zellstoff über 40 %.

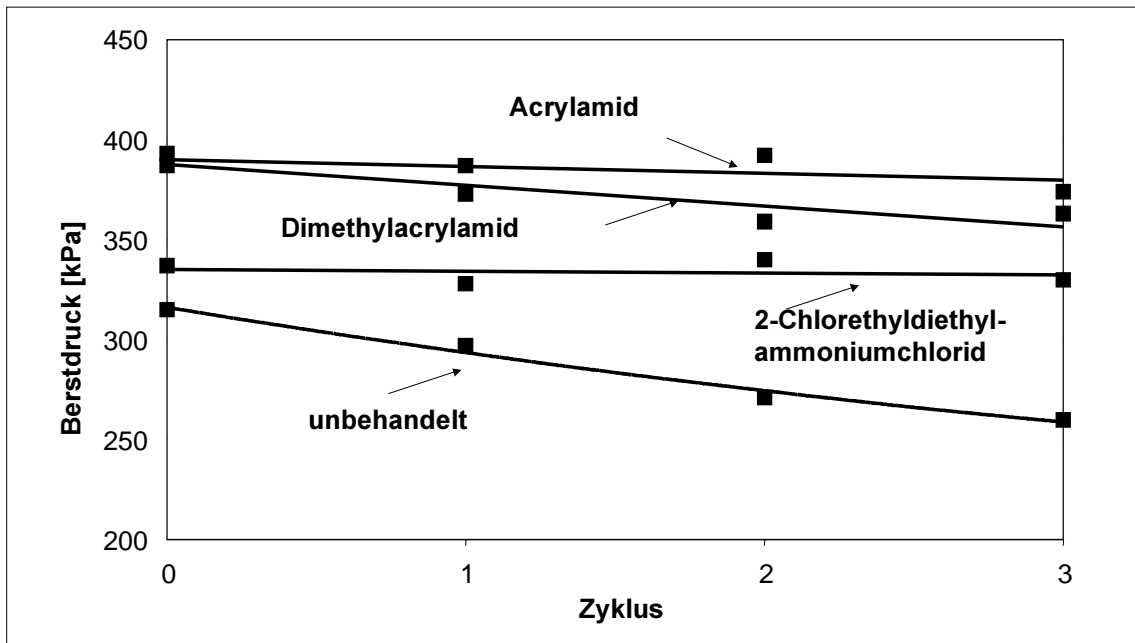


Abb. 62: Änderung des Berstdrucks durch das Rezyklieren bei verschieden behandelten Zellstoffen

Ähnliche Ergebnisse ergeben sich auch, wenn man die Entwicklung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Derivatisierungsart und von den Recyclingzyklen betrachtet (siehe Abb. 63). Die Reißlänge der modifizierten Zellstoffe wird durch das wiederholte Recycling nicht beeinflusst, während beim unbehandelten Fichtensulfitzellstoff durch die Verhornung eine Abnahme zu verzeichnen ist. Auch hier ist wieder ein unmittelbarer Anstieg der Festigkeit allein durch die Derivatisierung festzustellen.

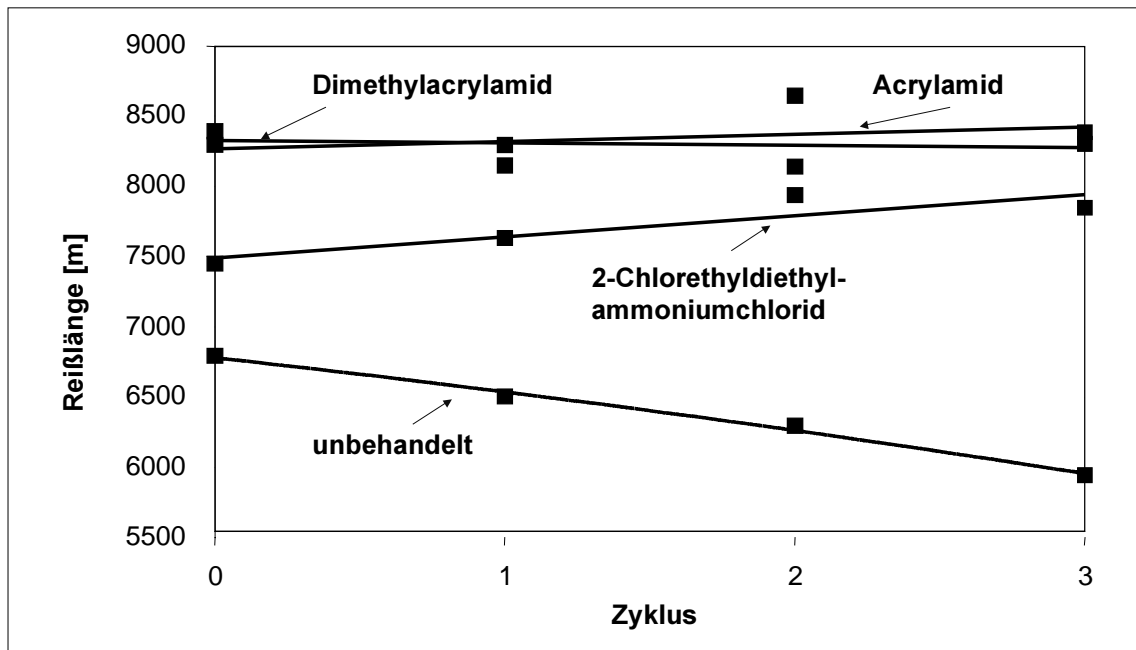


Abb. 63: Änderung der Reißlänge durch das Rezyklieren bei verschieden behandelten Zellstoffen

Bei der Doppelfalzzahl ist mit zunehmender Trocknungszyklenzahl bei allen Zellstoffen ein Rückgang zu verzeichnen (siehe Abb. 64). Bei einem Vergleich der Absolutwerte zeigt sich jedoch, daß selbst die schlechtesten Werte bei den derivatisierten Zellstoffen die höchste Doppelfalzzahl des nicht modifizierten Zellstoffs übertreffen. Bemerkenswert ist auch der starke Anstieg der Doppelfalzzahlen durch die Derivatisierung, wobei die Modifizierung mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid auch hier im Vergleich zu den anderen Zellstoffderivaten die schlechtesten Werte liefert.

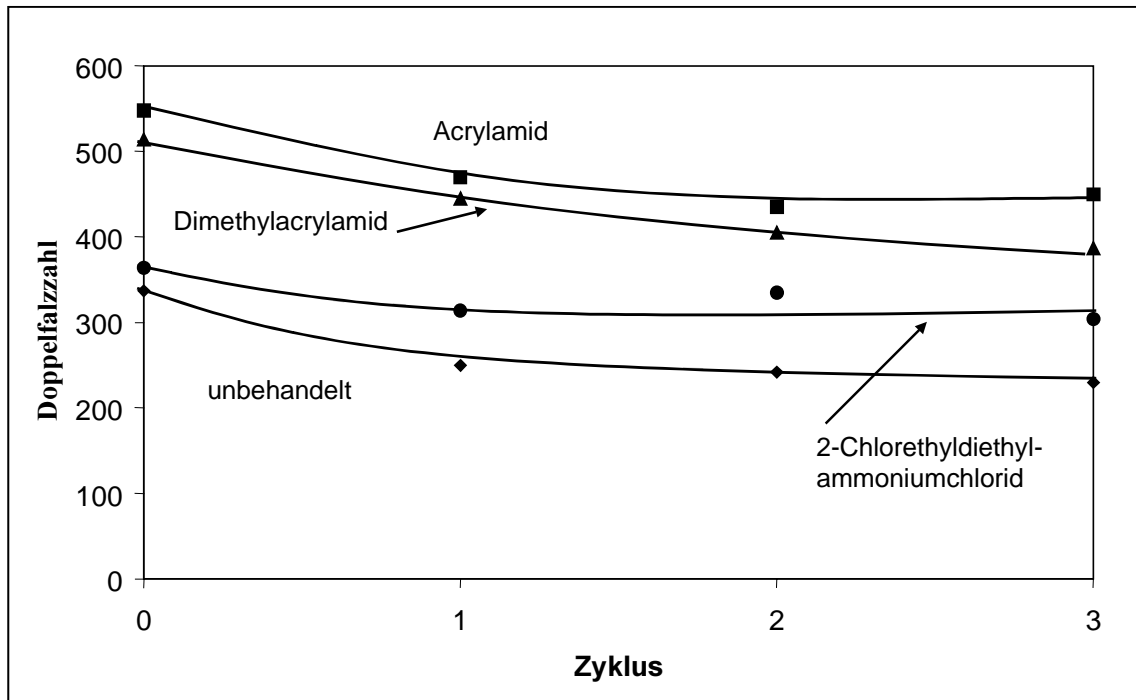


Abb. 64: Änderung der Doppelfalzzahl durch das Rezyklieren bei verschieden behandelten Zellstoffen

In Abb. 65 ist der Verlauf der Weiterreißarbeit in Abhängigkeit von der Derivatisierung und der Zyklenzahl zu sehen. Im Gegensatz zu den bisherigen Festigkeiten nimmt die Weiterreißarbeit durch das Rezyklieren zu und sinkt durch die Modifizierung. Die schon in Kap. 5.3.1.2 erwähnte negative Korrelation zwischen Weiterreißarbeit und Reißlänge kommt demnach auch beim Rezyklieren von Zellstoffen zum Tragen. Durch das Rezyklieren sinkt die Reißlänge; folglich steigt die Weiterreißarbeit an.

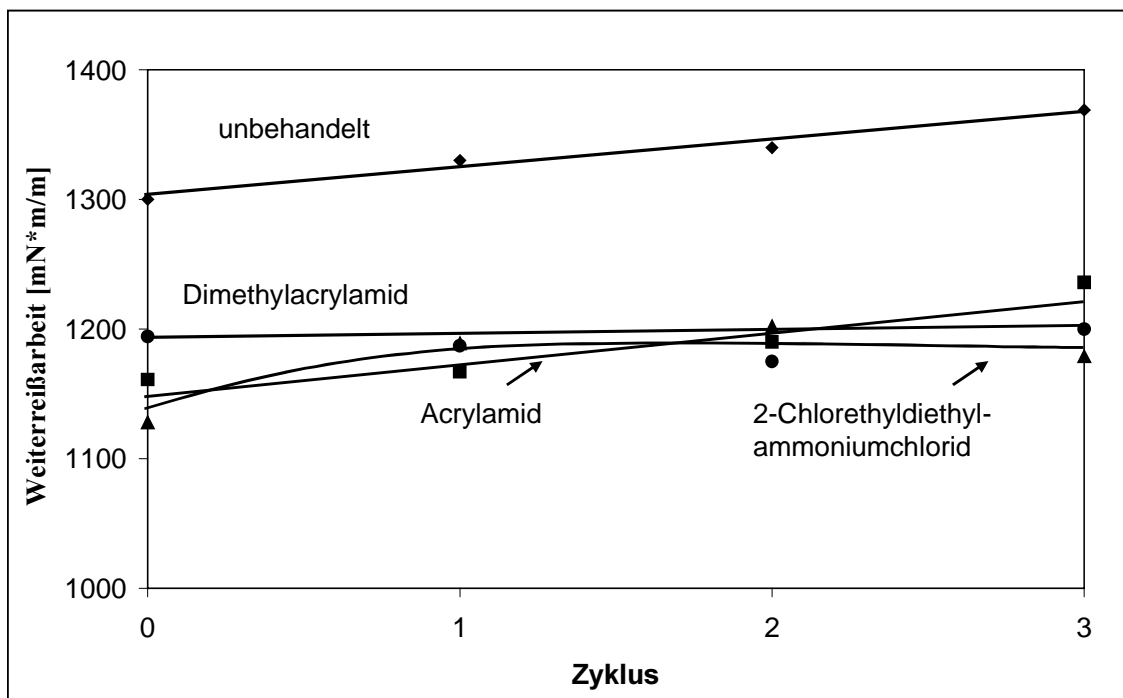


Abb. 65: Änderung der Weiterreißarbeit durch das Rezyklieren bei verschieden behandelten Zellstoffen

6.3 Überblick über die Änderungen der wichtigsten papiertechnologischen Eigenschaften

Tab. 14 vermittelt nochmals eine Übersicht einiger papiertechnologischer Eigenschaftsänderungen von derivatisierten Zellstoffen im Vergleich zu unbehandeltem Zellstoff. Da die Eigenschaften von mit Acrylamid und Dimethylacrylamid modifizierten Zellstoffen sehr ähnlich sind, wurden beide in einer Spalte zusammengefaßt. Durch die Derivatisierung werden Festigkeitseigenschaften wie Reißlänge, Berstdruck und Doppelfalzzahl erhöht, wobei der Anstieg bei mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid umgesetzten Zellstoffen geringer ausfällt. Die Mahlbarkeit der Zellstoffe wird ebenfalls verbessert. Während die Nullreißlänge ungefähr gleich bleibt und nur bei den mit Acrylamid hergestellten Zellstoffen leicht ansteigt, wird die Weiterreißarbeit in beiden Fällen verschlechtert. Weißgrad und Opazität sinken, wobei dieser Effekt bei den mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen stärker in Erscheinung tritt. Durchgeführte Untersuchungen

(siehe Kap. 7) zeigen jedoch, daß dies nicht auf die Einführung von chromophoren Gruppen während der Derivatisierung oder auf thermische Instabilität zurückzuführen ist, sondern durch die Abnahme des Streukoeffizienten verursacht wird.

Tab. 14: Papiertechnologische Eigenschaften derivatisierter Zellstoffe im Vergleich zu unbehandeltem Zellstoff

<i>Eigenschaft</i>	<i>Zellstoffe derivatisiert mit</i>	
	<i>Acrylamid</i>	<i>AZ</i>
Mahlbarkeit	++	++
Rohdichte	+	+
Reißlänge	++	+
Berstdruck	++	+
Doppelfalzzahl	++	+
Nullreißlänge	0/+	0
Weiterreißarbeit	-	-
Weißgrad	0/-	-
Opazität	0/-	-
Verhornungsverhalten	+	++
Rezyklierbarkeit	+	++

7 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Kapiteln 5.2 und 5.4 geht hervor, daß die erzielbaren papiertechnologischen Eigenschaften stark vom Derivatisierungsgrad und vom jeweiligen Derivatisierungsreagenz abhängen. Auffallend ist die große Steigerung von Festigkeiten wie Reißlänge, Berstdruck oder Doppelfalzzahl bei den mit Acrylamid bzw. Dimethylacrylamid modifizierten Zellstoffen.

Die Festigkeit von Papier wird hauptsächlich von 4 Faktoren bestimmt:

1. *Festigkeit der Einzelfaser*
2. *Faser-Faser-Bindungsfläche*
3. *Faser-Faser-Bindungsstärke*
4. *Faserlänge und Längennverteilung*

In den nachfolgenden Kapiteln wird versucht, die Gründe für die durch die Derivatisierung verursachten Festigkeitsänderungen zu finden.

7.1 Einfluß der Derivatisierung auf die Nullreißlänge

Die Bestimmung der Nullreißlänge wurde 1925 von Hoffmann-Jacobsen¹³⁵ als Maß für die Festigkeit der Einzelfaser vorgeschlagen. Dabei wird die Bruchkraft bei einem theoretisch gegen null gehenden Klemmenabstand gemessen (praktisch beträgt der Abstand bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen 0,2 mm). Die in Abb. 66 aufgeführten Meßwerte der Nullreißlänge für mit Acrylamid derivatisierte Zellstoffe zeigen eine leichte Erhöhung der Nullreißlänge.

Die Steigerung der Nullreißlänge ist aber zu gering, um die beobachteten Steigerungen der Reißlänge bzw. des Berstdrucks damit erklären zu können. Ein weiteres Argument gegen einen dominierenden Einfluß einer möglichen Veränderung der Einzelfaserfestigkeit ist, daß Eigenschaften wie Bruchkraft oder Berstdruck unabhängig vom Derivatisierungsgrad sein müßten, falls die erhöhten Werte der Nullreißlänge für

die besseren mechanischen Eigenschaften verantwortlich wären. Diese steigen jedoch im Gegensatz zur Nullreißlänge mit zunehmendem Derivatisierungsgrad stetig an (siehe Abb. 50).

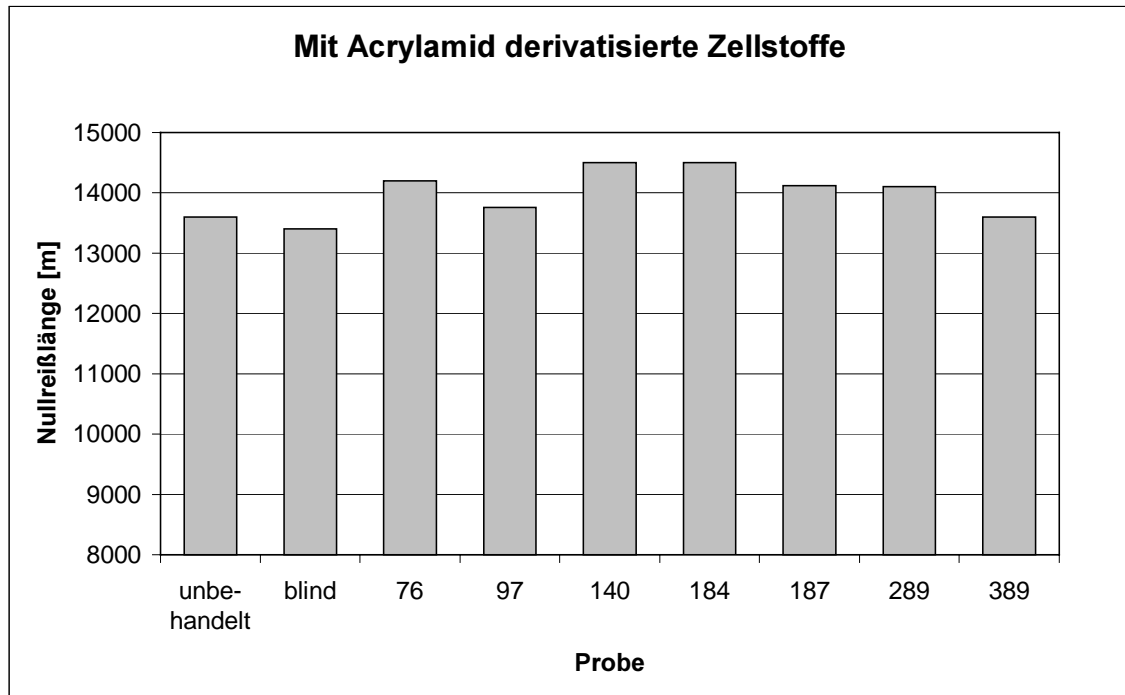


Abb. 66: Nullreißlänge von mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

Die Werte der Nullreißlänge für die mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffe in Abb. 67 bleiben bei zunehmendem Derivatisierungsgrad relativ konstant auf dem Niveau des unbehandelten Zellstoffs. Da aber auch bei diesen Zellstoffen eine Zunahme der Bruchkraft und des Berstdrucks festgestellt wurde (siehe Abb. 56), liegt ein weiterer Grund vor, einen Einfluß der Nullreißlänge auf die Steigerung der Festigkeiten bei derivatisierten Zellstoffen auszuschließen.

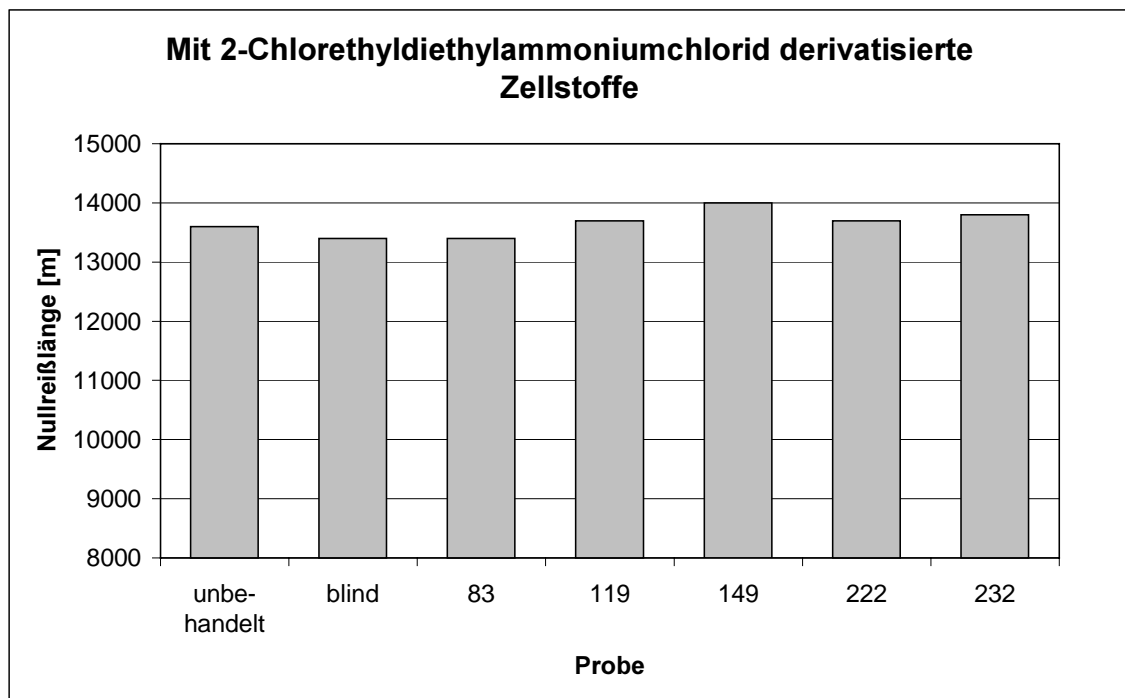


Abb. 67: Nullreißlänge von mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt (Werte auf 30 SR interpoliert)

Die Nullreißlänge ist bei den rezyklierten Zellstoffen ebenfalls höher als bei den Ausgangszellstoffen (siehe Abb. 68), was auch schon von verschiedenen Autoren^{119, 82} in diesem Zusammenhang festgestellt wurde. Sie scheint mit zunehmender Zahl an Recyclingschritten tendenziell anzusteigen.

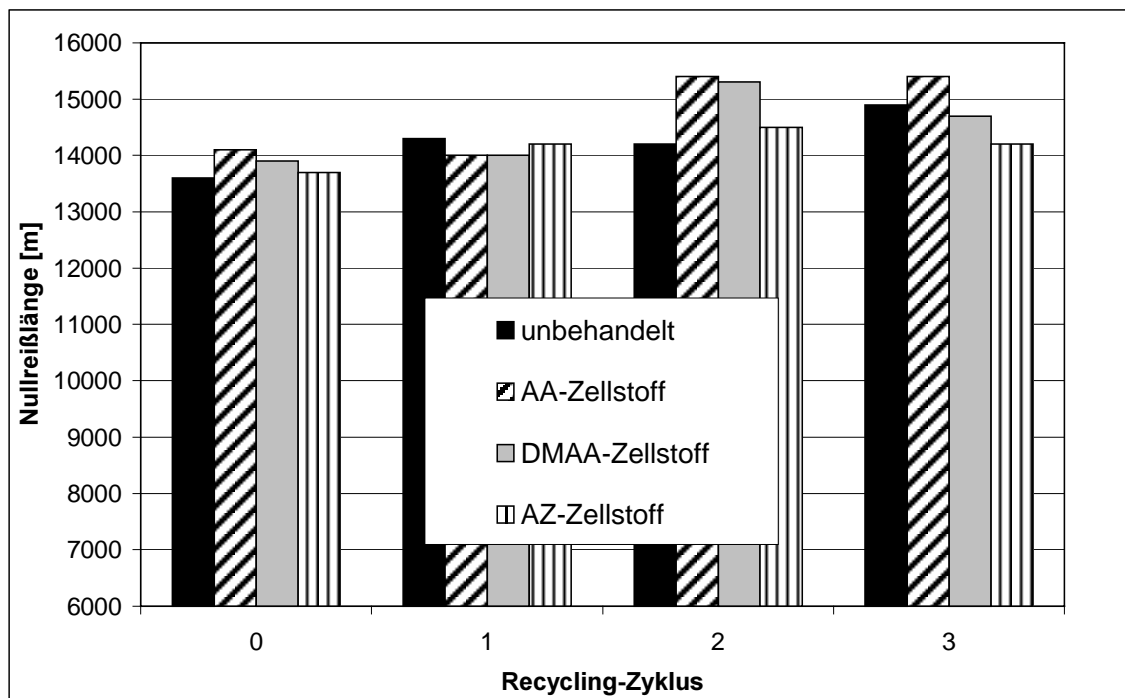


Abb. 68: Nullreißlänge von verschiedenen derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom Recycling-Zyklus (Werte auf 30 SR interpoliert)

Des Weiteren steigt die Nullreißlänge ebenfalls mit zunehmendem SR-Wert an. In Abb. 69 ist der Verlauf der Nullreißlänge in Abhängigkeit vom SR-Wert für verschiedene Zellstoffe zu sehen. Es erfolgt bei allen drei Zellstoffen eine Erhöhung der Nullreißlänge mit zunehmendem SR-Wert, wobei der mit Acrylamid derivatisierte Zellstoff unabhängig vom Mahlgrad immer etwas höhere Werte aufweist als der unbehandelte oder mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid modifizierte Zellstoff.

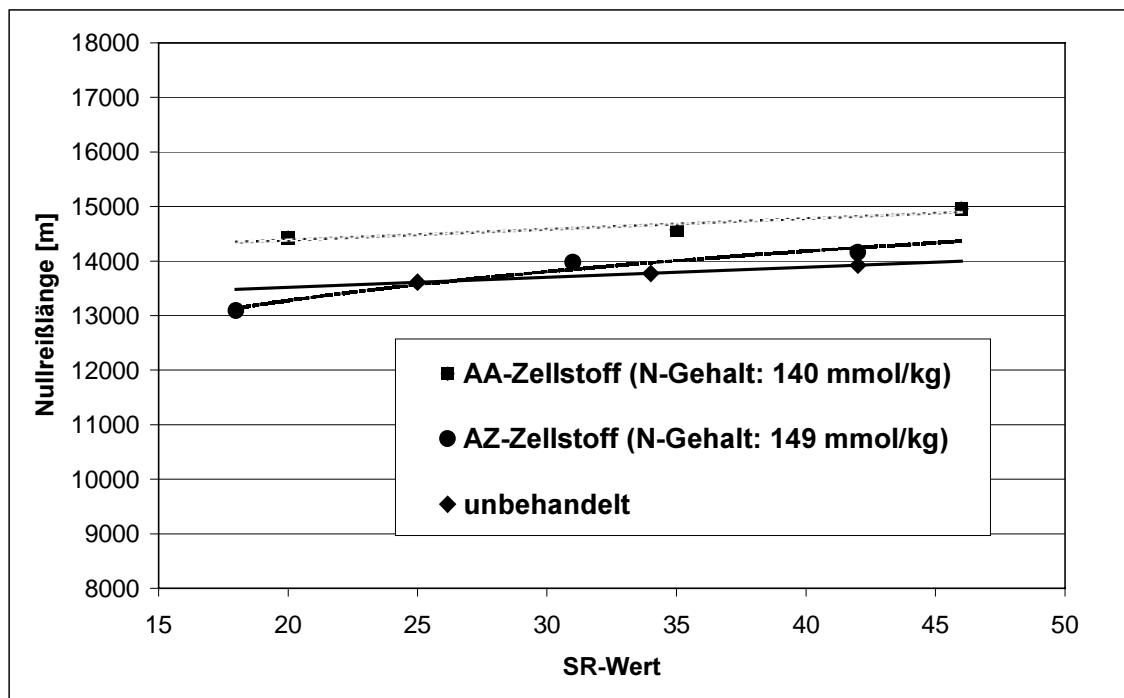


Abb. 69: Nullreißlänge von verschiedenen derivatisierten Zellstoffen in Abhängigkeit vom SR-Wert

Da die Nullreißlänge vorwiegend von der Einzelfaserfestigkeit bestimmt wird, suggerieren die hier besprochenen Ergebnisse, daß die Festigkeit der Zellstoff-Faser sowohl durch eine Derivatisierung mit Acrylamid wie auch durch das Rezyklieren und Mahlen des Zellstoffs erhöht wird. Tatsächlich wird von einigen Autoren^{136,137,138} ein Anstieg der Einzelfaser-Festigkeit durch Mahlung diskutiert. Cowan¹³⁹ vermutet dagegen, daß aufgrund der höheren Faser-Faser-Bindungsfläche im Papier eine bessere Verteilung der bei der Zugbeanspruchung auftretenden Kräfte auf die einzelnen Fasern erfolgt. Umfangreiche Untersuchungen von Seth¹⁴⁰ zeigen jedoch, daß andere Mechanismen verantwortlich für die Erhöhung der Nullreißlänge durch Mahlung sind. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluß der Trocknung auf die Nullreißlänge diskutiert. Seth¹⁴⁰ führt den Anstieg der Nullreißlänge durch Mahlung oder Trocknung von Fasern auf die bei diesen Vorgängen ablaufende Begradigung von geknickten und gekräuselten Fasern zurück, da speziell hergestellte, von vornherein gestreckte Fasern keinen Anstieg der Nullreißlänge durch diese Behandlungen zeigten. Die Begradigung der Fasern bewirkt eine bessere Verteilung der Zugbeanspruchung auf die zwischen den Klemmen befindlichen Fasern, so daß es zu einer homogenen Verteilung der auf die Fasern wirkenden Kräfte kommt. Durch die Mahlung werden die Fasern des Zellstoffs

aufgrund der mechanischen Einwirkung und der durch den Mahlvorgang bewirkten höheren Quellung begründet¹⁴¹. Des Weiteren führt eine höhere Quellung der Fasern zu einer stärkeren Schrumpfung im Papier, was zusätzlich eine Abnahme von Stauchungen und Kräuselungen in den nicht gebundenen Fasersegmenten mit sich bringt^{142, 143, 144}.

Diese Überlegungen liefern eine schlüssige Erklärung für die gefundene Zunahme der Nullreißlänge durch das Rezyklieren bzw. Mahlen der Zellstoffe. Die Abnahme der Nullreißlänge bei der Blindprobe (siehe Abb. 66 und Abb. 67), bei der dem Zellstoff eine ähnliche Behandlung widerfuhr wie dem Zellstoff während der Derivatisierung, könnte auf die Bearbeitung des Zellstoffs bei der Umsetzung zurückgeführt werden. Es könnte sein, daß vor allem beim mehrfachen Zentrifugieren während des Waschvorgangs Faserstauchungen und -knicke herbeigeführt worden sind, da aus der Literatur¹⁴³ bekannt ist, daß z. B. die mechanischen Beanspruchungen bei hohen Stoffdichten während des Aufschlusses und der Bleiche ebenfalls zu einer Deformation der Fasern führen.

Die Deutung der Zunahme der Nullreißlänge bei den derivatisierten Zellstoffen ist jedoch schwieriger und paßt nicht in das vorgeschlagene Konzept. Da diese Zellstoffe ähnlich behandelt worden sind wie die Blindprobe, ist die Nullreißlänge der Blindprobe der eigentliche Vergleichswert. Deshalb fällt der Anstieg bei den modifizierten Zellstoffen noch deutlicher aus. Die Annahme, daß bei den derivatisierten Zellstoff-Fasern – analog zu dem bei der Mahlung auftretenden Effekt – aufgrund eines höheren Quellvermögens die Anzahl an Faserstauchungen abgenommen hat, muß in Hinblick auf die in Tab. 15 gezeigten Werte ebenfalls ausgeschlossen werden. Aus Tab. 15 geht deutlich hervor, daß bei gleichem SR-Wert das Quellverhalten – gemessen als Wasserrückhaltevermögen – sich bei diesen niedrigen Derivatisierungsgraden nicht gravierend geändert hat und bei den derivatisierten Zellstoffen nur leicht höher liegt als bei der Vergleichsprobe. Würden die modifizierten Zellstoffe nach der Mahlung auf den gleichen SR-Wert eine höhere Quellung aufweisen, müßte auch das Wasserrückhaltevermögen deutlicher ansteigen.

Tab. 15: Stickstoff-Gehalt und Wasserrückhaltevermögen bei verschieden modifizierten und auf 30 SR gemahlene Zellstoffen

Probe	N-Gehalt [mmol/kg]	WRV _F [%]
Fisi	-	178
AA-Zellstoff	186	186
DMAA-Zellstoff	159	189
AZ-Zellstoff	222	190

7.2 Einfluß der Derivatisierung auf die relative Bindungsfläche (R.B.A.)

Der zweite Faktor, der die Festigkeit von Zellstoffblättern stark beeinflusst, ist die Faser-Faser-Bindungsfläche. Diese ist aber nur mit großem Aufwand direkt bestimmbar. Aus diesem Grund haben sich indirekte Methoden zur Bestimmung durchgesetzt. Eine davon ist die Messung der relativen Bindungsfläche (relative bonded area; R.B.A.), die entweder über die Messung des spezifischen Streukoeffizienten¹⁴⁵ oder über Stickstoff-Adsorption nach der BET-Methode¹⁴⁶ bestimmt werden kann. Von Haselton¹⁴⁷ wurde gefunden, daß ein linearer Zusammenhang zwischen spezifischem Streukoeffizienten und relativer Bindungsfläche besteht, so daß durch die Messung des spezifischen Streukoeffizienten Aussagen zur relativen Menge an Faser-Faser-Bindungen möglich sind. In Abb. 70 ist die Bruchkraft in Abhängigkeit vom spezifischen Streukoeffizienten bei mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen zu sehen. Es wird ein annähernd linearer Verlauf zwischen beiden Größen gefunden, wobei der bei einem Stickstoff-Gehalt von 389 mmol/kg gefundene Wert wie bei den früheren Betrachtungen aus dem Rahmen fällt. Man erkennt, daß der Streukoeffizient durch die Derivatisierung mit Acrylamid bei gleichem Mahlgrad der Zellstoffe erheblich abnimmt. Da jedoch der Streukoeffizient umgekehrt proportional zur Faser-Faser-Bindungsfläche ist, deuten diese Ergebnisse darauf hin, daß durch eine Derivatisierung mit Acrylamid die Faser-Faser-

Bindungsfläche vergrößert wird. Dies gilt jedoch nur, falls S_0 bei allen Zellstoffen gleich ist. Als S_0 wird der spezifische Streukoeffizient eines Faservlieses bei vollkommener Abwesenheit von Faser-Faser-Bindungen bezeichnet. Andererseits könnte die Abnahme des Streukoeffizienten auch auf eine vermehrte Bildung von Feinstoff während der Mahlung verursacht werden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da dadurch der Mahlgrad stark ansteigen müßte. Die in Abb. 70 gezeigten Werte sind jedoch auf gleichen Mahlgrad interpoliert, so daß diese Möglichkeit ausscheidet.

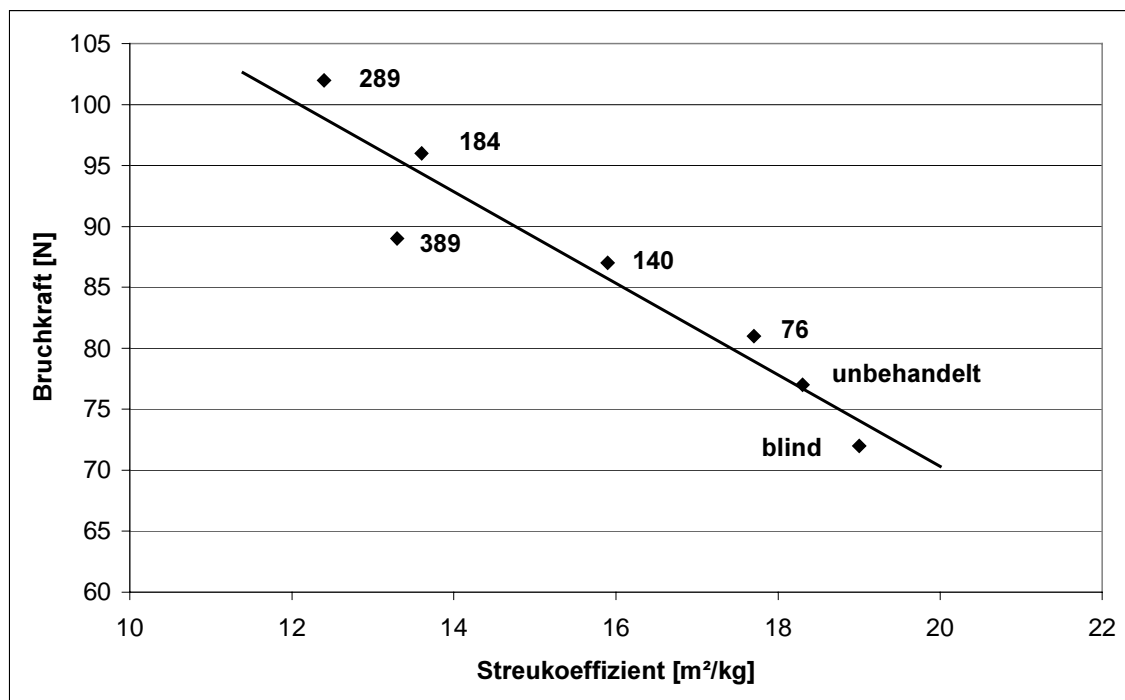


Abb. 70: Abhängigkeit der Bruchkraft vom spezifischen Streukoeffizienten bei mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen (Werte auf 30 SR interpoliert)

7.2.1 Bestimmung des Streukoeffizienten S_0

Zur Bestimmung des hypothetischen spezifischen Streukoeffizienten eines Faservlieses bei vollkommener Abwesenheit von Faser-Faser-Bindungen werden in der Literatur mehrere Möglichkeiten diskutiert. Praktisch ist es unmöglich Papier herzustellen, das vollkommen frei von Faser-Faser-Bindungen ist. Nicht einmal kurz nach der Vliesbildung, also vor dem Abpressen und Trocknen sind die Voraussetzungen für einen ungebundenen Zustand der Fasern gegeben. Da es aber ohnehin keine

Möglichkeit gibt, den spezifischen Streukoeffizienten unter diesen Bedingungen so zu messen, daß er mit den Werten aus den Messungen bei getrockneten Proben korreliert werden kann, liegt ein Weg zur Lösung dieses Problems in der Herstellung von Blättern, die keine oder zumindest sehr geringe Faser-Faser-Bindungen aufweisen. Parsons¹⁴⁸ war einer der ersten, der ungebundene Laborblätter durch Trocknung aus einem unpolaren Lösungsmittel herstellte, um die sich daraus ergebenden optischen Eigenschaften zu messen.. Er ersetzte das Wasser im Zellstoff durch Aceton und dieses durch Butanol und stellte aus diesem Lösungsmittel Laborblätter her, die sehr geringe Festigkeiten aufwiesen. Ratliff¹⁴⁹ verbesserte diese Methode, aber auch bei ihm wurden die Blätter aus einem unpolaren Lösungsmittel heraus gebildet. Ein anderer Weg wurde von Keeny¹⁵⁰ eingeschlagen. Hier wurde das Faservlies auf herkömmliche Art aus Wasser hergestellt und danach über Lösungsmittelaustausch durch ein unpolares Lösungsmittel ersetzt. Um dem vollkommen ungebundenen Zustand noch näher zu kommen, wurde von Braaten¹⁵¹ eine Methode entwickelt, bei der eine Zellstoffsuspension aus Wasser gefriergetrocknet wird. Die so hergestellten Vliese besaßen praktisch keine Festigkeit.

Nachteile dieser Methoden sind, daß die Durchführung sehr aufwendig ist, zum Teil mit großen Mengen an organischen Lösungsmitteln gearbeitet werden muß und der vollkommen ungebundene Zustand trotzdem kaum erreicht wird.

Die Bestimmung des Streukoeffizienten im ungebundenen Zustand kann aber auch indirekt erfolgen. Dabei werden wie von Thode¹⁴⁵ vorgeschlagen, die Zellstoffe vor dem Trocknen unterschiedlich stark gemahlen bzw. abgepresst und die Reißlänge und der spezifische Streukoeffizient der Blätter gemessen. Bei einer Auftragung des spez. Streukoeffizienten in Abhängigkeit von der Reißlänge ergibt die Interpolation des Streukoeffizienten auf eine Reißlänge von null Kilometer den Wert für S_0 . In Abb. 71 ist eine solche Auftragung für den unbehandelten Fichtensulfit-Zellstoff zu sehen. Dabei wird auch der lineare Verlauf und die gute negative Korrelation zwischen diesen beiden Größen deutlich.

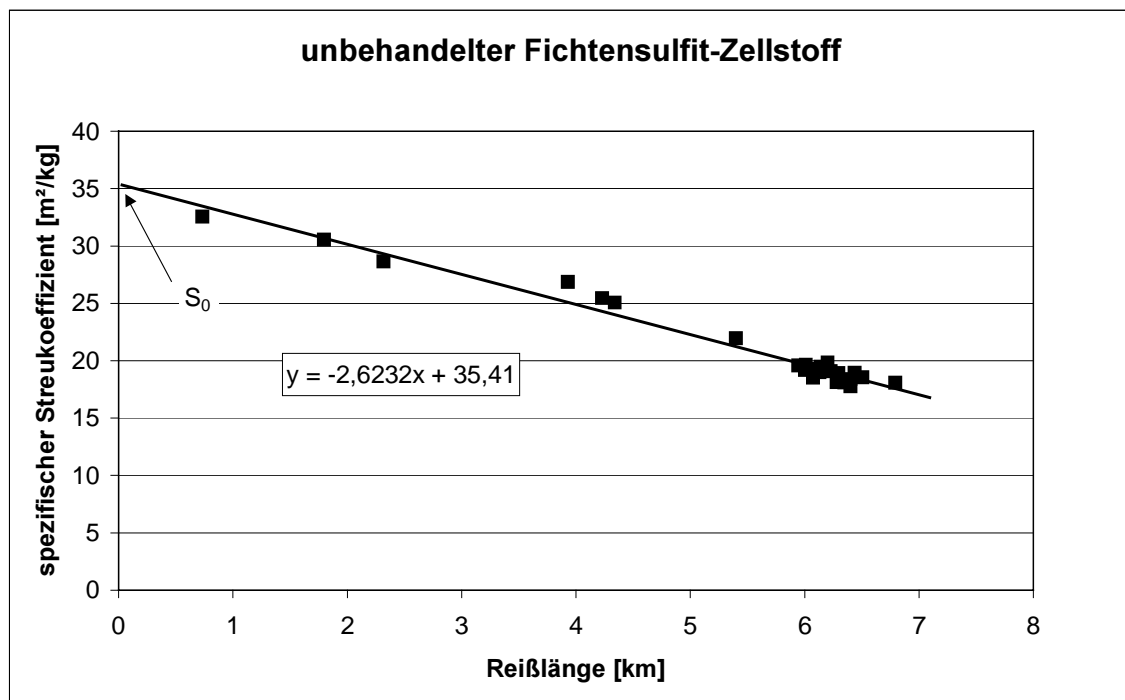


Abb. 71: Spezifischer Streukoeffizient in Abhängigkeit von der Reißlänge bei unbehandeltem Fichtensulfit-Zellstoff

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse ergibt einen Wert von $35,4 \text{ m}^2/\text{kg}$ für den spez. Streukoeffizienten bei einer unendlich kleinen Reißlänge.

Bei mit Acrylamid und Dimethylacrylamid modifiziertem Fichtensulfit-Zellstoff ist, wie man in Abb. 72 sehen kann, der Verlauf der Korrelation praktisch identisch und damit auch S_0 gleich ist, der für diese Zellstoffe einen Wert von $33,3 \text{ m}^2/\text{kg}$ besitzt. In der gleichen Größenordnung liegt auch der spez. Streukoeffizient für die mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid derivatisierten Zellstoffe (siehe Abb. 73). Damit scheint es – jedenfalls bei niedrigen Substitutionsgraden – allgemein so zu sein, daß durch eine Derivatisierung der Streukoeffizient der Fasern im ungebundenen Zustand nicht stark beeinflußt wird.

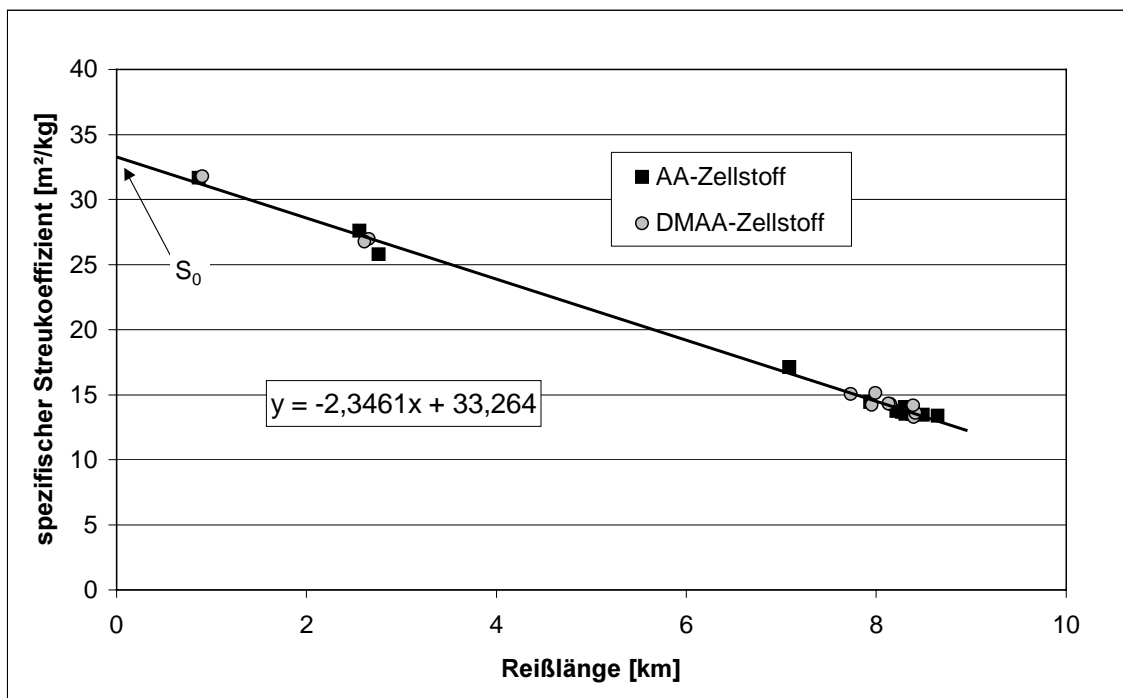


Abb. 72: Spezifischer Streukoeffizient in Abhängigkeit von der Reißlänge bei mit Acrylamid und Dimethylacrylamid modifiziertem Fichtensulfit-Zellstoff

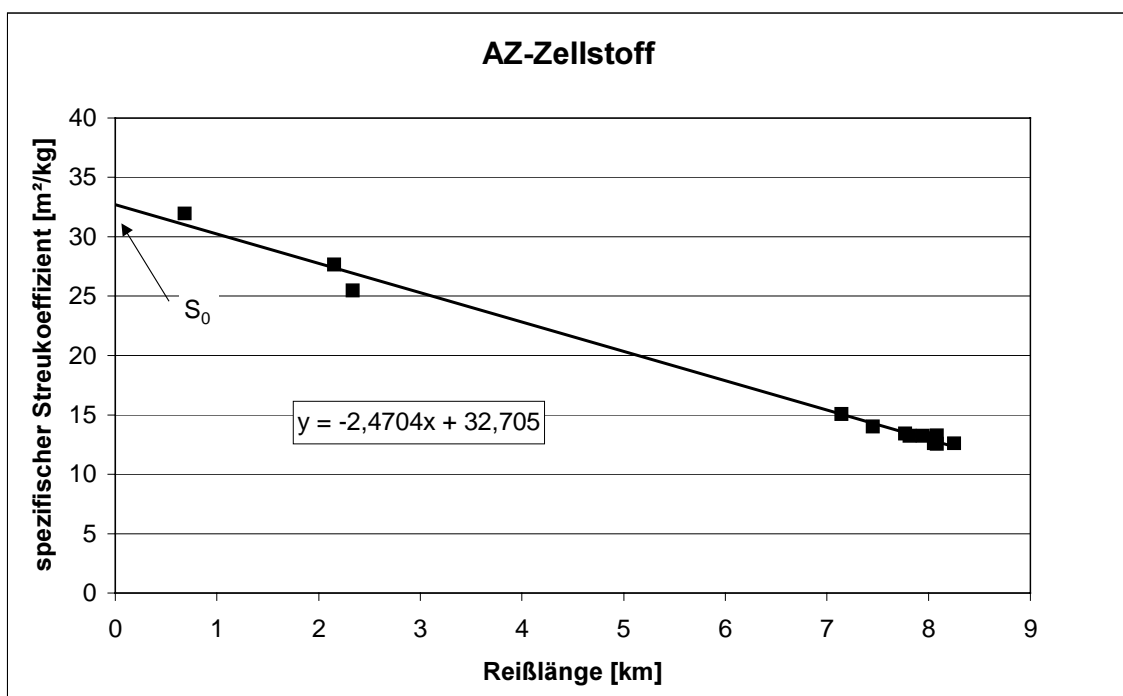


Abb. 73: Spezifischer Streukoeffizient in Abhängigkeit von der Reißlänge bei mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid modifiziertem Fichtensulfit-Zellstoff

Nun wurde überprüft, ob der Derivatisierungsgrad überhaupt einen Einfluß auf den Streukoeffizienten des ungebundenen Zellstoffs hat. Dazu wurden alle vorhandenen Werte für die Reißlänge und den Streukoeffizienten in einer Graphik (siehe Abb. 74) dargestellt. Dabei zeigt die linke Abbildung die mit Acrylamid derivatisierten und die rechte die mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid umgesetzten Zellstoffe, wobei sich der Derivatisierungsgrad in einem Bereich zwischen 60 und 450 mmol/kg bewegt. Wie man aus den beiden Graphiken entnehmen kann, hängt der Streukoeffizient nur von der Reißlänge und nicht vom Derivatisierungsgrad ab.

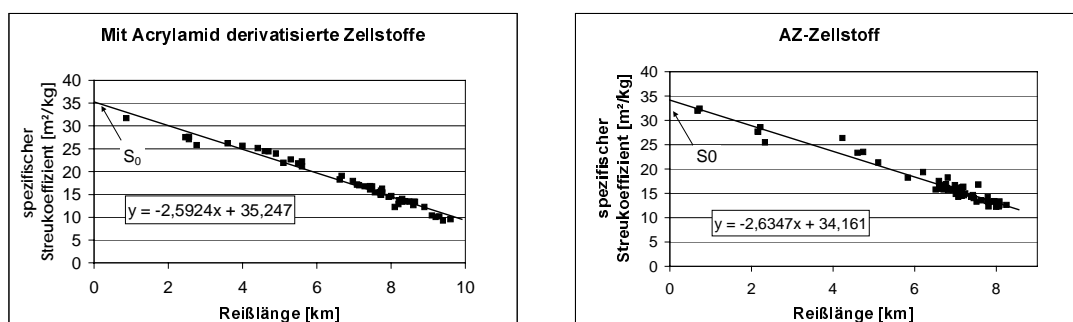


Abb. 74: Spezifischer Streukoeffizient in Abhängigkeit von der Reißlänge bei zu unterschiedlichen Derivatisierungsgraden modifizierten Fichtensulfit-Zellstoffen

Graphik links: mit Acrylamid modifiziert

Graphik rechts: mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid modifiziert

In Tab. 16 sind die aus den Abbildungen 71 – 74 ermittelten S_0 – Werte für die unterschiedlich derivatisierten Zellstoffe zusammengefaßt. Man erkennt keinen großen Unterschied zwischen den verschiedenen Zellstoffen. Tendenziell scheinen die Werte jedoch bei den modifizierten Zellstoffen etwas geringer zu sein als für den unbehandelten Zellstoff.

Tab. 16: Aus den Abbildungen 71-74 ermittelte S_0 -Werte bei den verschiedenen Zellstoffarten

Zellstoffart	S_0 [m ² /g]
Fichtensulfit-Zellstoff	35,4
AA-Fisi (bei gleichem Derivatisierungsgrad)	33,2
AA-Fisi (bei unterschiedlichen Derivatisierungsgraden)	35,2
AZ-Fisi (bei gleichem Derivatisierungsgrad)	32,7
AZ-Fisi (bei unterschiedlichen Derivatisierungsgraden)	34,2
DMAA-Fisi (bei gleichem Derivatisierungsgrad)	33,2

7.2.2 Relative Bindungsfläche in Abhängigkeit von der Art der Modifizierung

Die in Kap. 7.2.1 gefundenen Werte für S_0 ermöglichen es nun die relative Bindungsfläche für Blätter aus verschiedenen modifizierten Zellstoffen zu berechnen. Damit kann man nun den Einfluß einer Modifizierung auf die relative Bindungsfläche und damit auf die Festigkeit des Papiers bestimmen.

Die relative Bindungsfläche wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$R.B.A. [\%] = \frac{s_0 - s}{s_0} \cdot 100$$

R.B.A. = relative bonded area (relative Bindungsfläche) [%]

s_0 = spezifischer Streukoeffizient der Fasern im vollkommen ungebundenen Zustand (extrapoliert auf eine Reißlänge von null bei der Auftragung des spezifischen Streukoeffizienten gegen die Reißlänge) [m²/kg]

s = spezifischer Streukoeffizient des Faservlieses [m²/kg]

Die S_0 -Werte wurden aus Tab. 16 entnommen, wobei bei den derivatisierten Zellstoffen jeweils die Werte, die für unterschiedliche Derivatisierungsgrade berechnet wurden, zur Anwendung kamen.

Um die berechneten Werte auf ihre Plausibilität zu überprüfen, wurde in Abb. 75 die Reißlänge in Abhängigkeit von der errechneten relativen Bindungsfläche aufgetragen. Man sieht, daß die Punkte alle mehr oder weniger auf einer Geraden liegen, die durch den Nullpunkt geht.

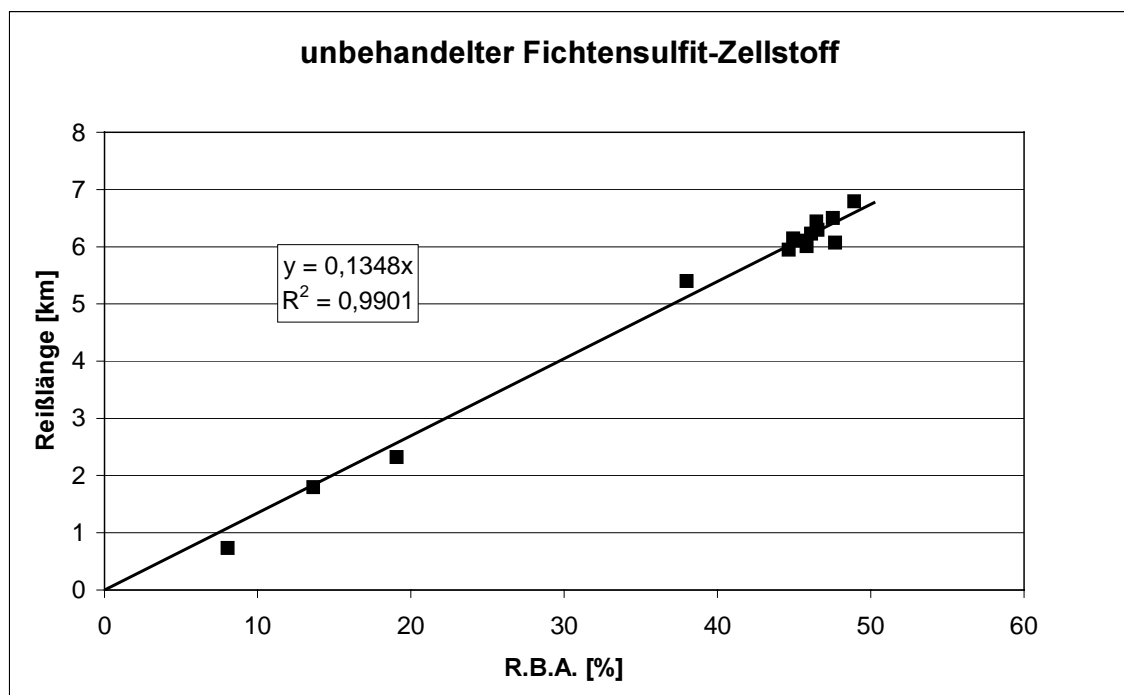


Abb. 75: Verlauf der Reißlänge in Abhängigkeit von der relativen Bindungsfläche bei unbehandeltem Fichtensulfitzellstoff

Aus Abb. 76 geht hervor, daß die Reißlänge bei mit Acrylamid modifizierten Zellstoffen mit zunehmender rel. Bindungsfläche linear ansteigt. Normalerweise wird die relative Bindungsfläche bei einer solchen Auftragung über den Mahlgrad variiert. Mit zunehmendem Mahlgrad werden die Fasern flexibler und die relative Bindungsfläche steigt an, was zu höheren Reißlängen führt. Unterschiedliche Mahlgrade bedeuten aber auch einen unterschiedlichen Defibrillierungsgrad und Feinstoffgehalt. Hier jedoch liegt der Mahlgrad aller Zellstoffe konstant bei 30 SR und die relative Bindungsfläche wird allein über den Derivatisierungsgrad gesteuert. Eine

höhere rel. Bindungsfläche heißt aber gleichzeitig eine Erhöhung der Faserflexibilität. Daraus folgt, daß durch eine Derivatisierung mit Acrylamid die Faserflexibilität erhöht wird.

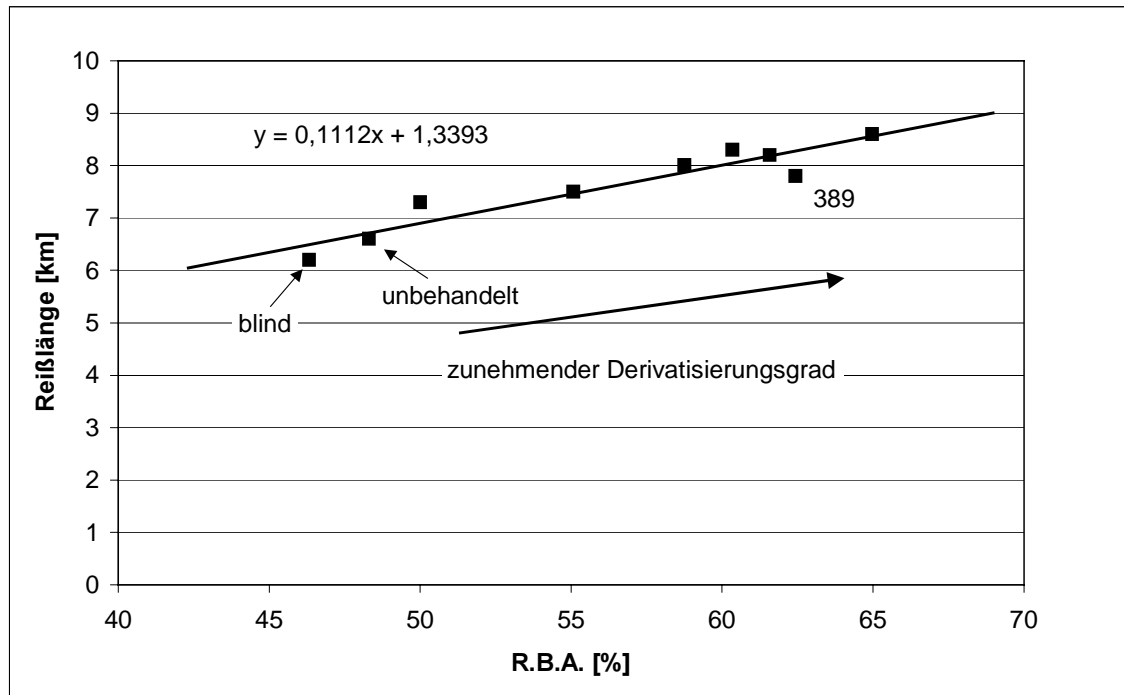


Abb. 76: Verlauf der Reißlänge in Abhängigkeit von der relativen Bindungsfläche bei zunehmender Modifizierung des Zellstoffs mit Acrylamid (alle Werte auf 30 SR interpoliert)

Darauf haben auch schon die in Kap. 5.2 vorgestellten Ergebnisse zur Abhängigkeit der Rohdichte von dem Derivatisierungsgrad hingedeutet. Da sich bei einer erhöhten Faserflexibilität die Fasern beim Trocknen enger zusammenlegen, steigt nicht nur die rel. Bindungsfläche, sondern auch die Rohdichte der Blätter an.

Auch der in Abb. 77 dargestellte Graph zeigt eine deutliche Erhöhung der Faserflexibilität allein aufgrund der Modifizierung der Faser, wobei hier die Derivatisierung mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid erfolgte. Ein Vergleich von Abb. 76 mit Abb. 77 zeigt, daß eine Zunahme der R.B.A. um 20 Prozentpunkte bei den mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen eine Erhöhung der Reißlänge um 2,2 km bewirkt, während die gleiche Zunahme bei den mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid behandelten Zellstoffen nur 1,5 km Steigerung verursacht. Wird die

Bindungsfläche, wie in Abb. 78 beim unbehandelten Zellstoff gezeigt, nur durch Mahlung variiert, so steigt die Reißlänge bei einer Erhöhung der rel. Bindungsfläche um die gleiche Punktzahl nur um 1,2 km. Eine eindeutige Erklärung für dieses Ergebnis wurde bisher nicht gefunden. Wahrscheinlich sind die unterschiedlichen spezifischen Effekte von freiem und gebundenem Feinstoff und Faserflexibilität dafür verantwortlich. Dazu kommt die faserkürzende Wirkung der mechanischen Behandlung. Die Erhöhung der Reißlänge durch Mahlung bei underivatisierten Zellstoffen stößt an eine Grenze, da bei zu starker Mahlung die Fasern geschädigt, teilweise zerstört werden und die Faserlänge abnimmt. Durch die chemische Modifizierung wird dagegen die R.B.A. erhöht, ohne daß die Fasern anderweitig geschädigt werden.

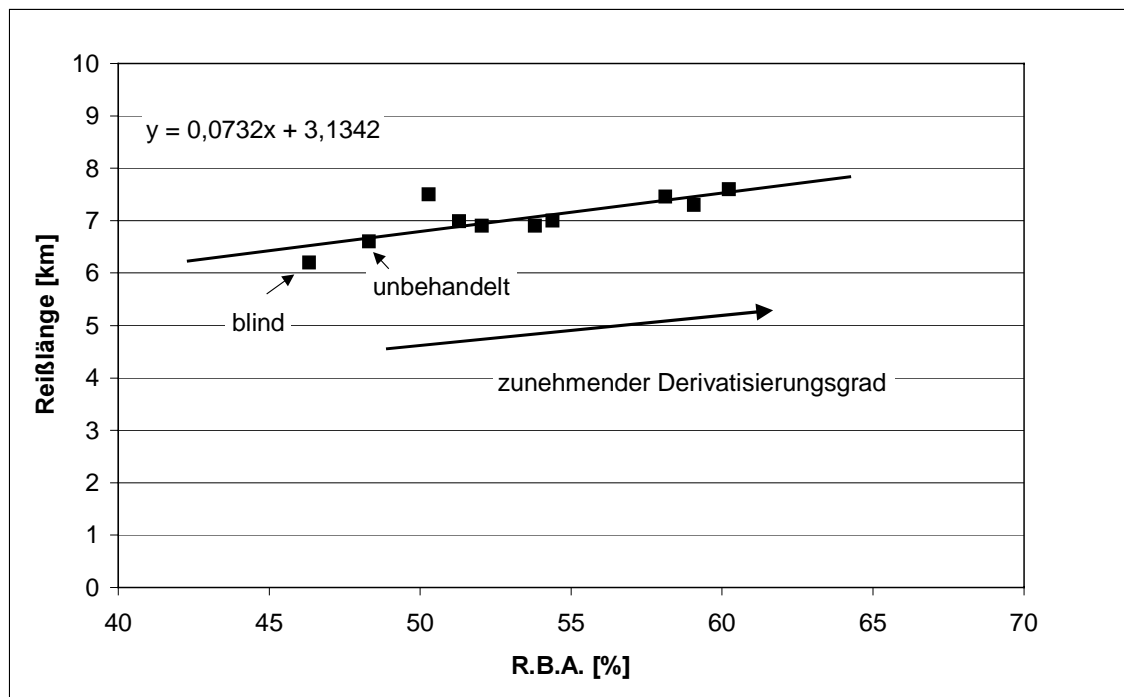


Abb. 77: Verlauf der Reißlänge in Abhängigkeit von der relativen Bindungsfläche bei zunehmender Modifizierung des Zellstoffs mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid (alle Werte auf 30 SR interpoliert)

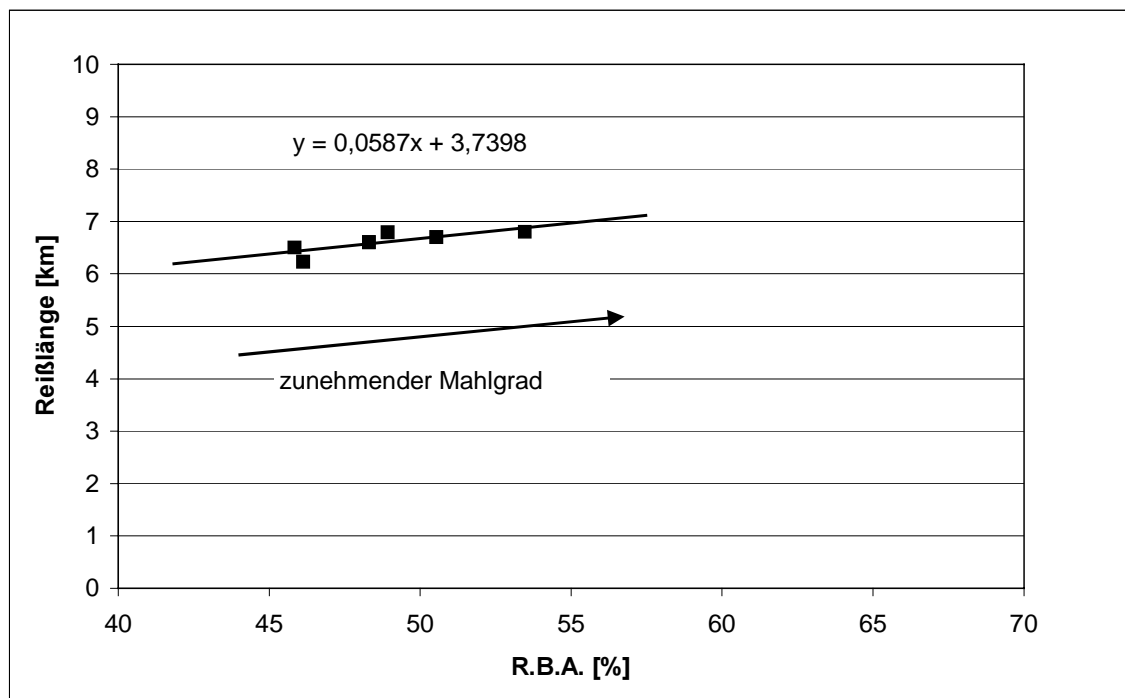


Abb. 78: Änderung der Reißlänge in Abhängigkeit von der relativen Bindungsfläche bei unbehandeltem Fichtensulfitzellstoff

7.3 Einfluß der Derivatisierung und Mahlung auf die Faserlängenverteilung

Die Festigkeit von Papier wird auch von der Faserlängenverteilung bestimmt. Da die derivatisierten Zellstoffe z. T. erheblich weniger gemahlen wurden als der unmodifizierte Zellstoff, bestand die Möglichkeit, daß die höheren Festigkeiten bei den derivatisierten Zellstoffen zumindest partiell auf eine geringere Faserkürzung während des Mahlvorgangs zurückzuführen sind.

Um dies zu untersuchen, wurde zuerst der Einfluß einer Derivatisierung auf die Faserlängenverteilung der verschiedenen Zellstoffe geprüft, da die Möglichkeit bestand, daß während der nach der Modifizierung stattfindenden Wäsche des Zellstoffs sich die Faserlängenverteilung aufgrund des Herauswaschens von Feinstoffanteilen geändert haben könnte. Dazu wurden Laborblätter aus ungemahlenen Zellstoffen gebildet und die jeweiligen Faserlängenverteilungen gemessen. Diese sind in Abb. 79 zu sehen. Man erkennt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Zellstoffen hinsichtlich der Längenverteilung.

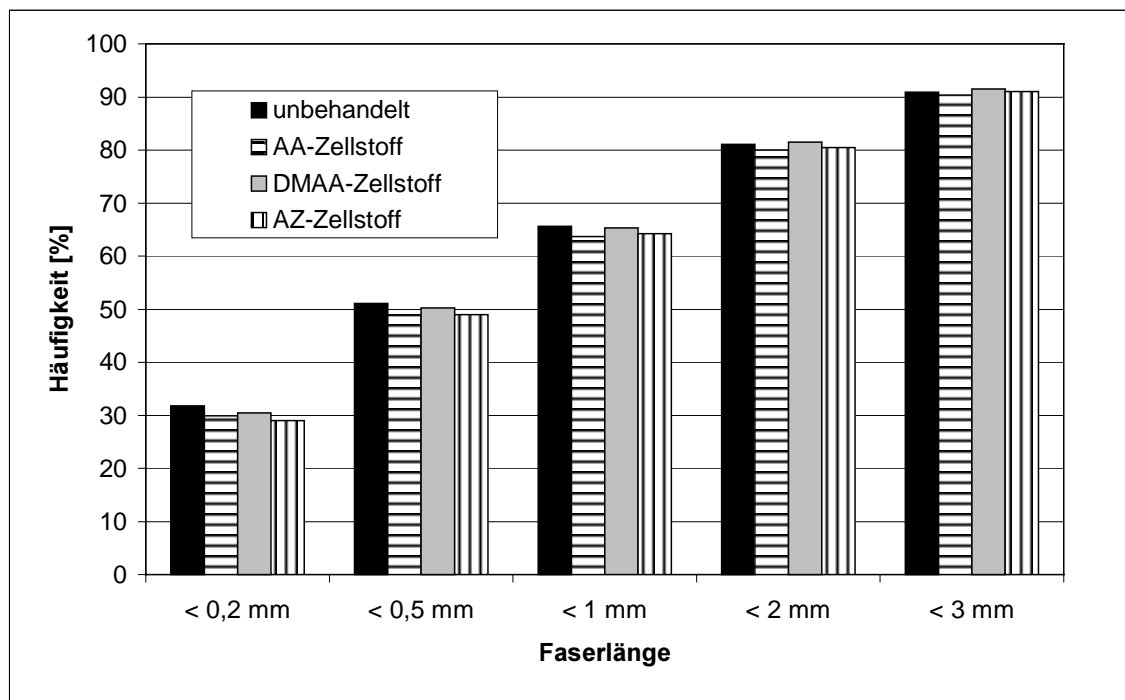


Abb. 79: Häufigkeiten verschiedener Faserlängen bei ungemahlenen, verschieden derivatisierten Zellstoffen

In der nächsten Abbildung (Abb. 80) ist die Häufigkeit von Faserlängen, die kleiner als ein Millimeter sind, von verschiedenen behandelten Zellstoffen eingezeichnet. Die Zellstoffe wurden anfangs alle auf 30 SR gemahlen. Danach wurden Laborblätter hergestellt. Diese wurden dann nach dem in Abb. 60 beschriebenen Ablaufschema rezykliert. Man sieht auch hier keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Zellstoffen. Es erfolgt auch keine Änderung der Faserlängenverteilung mit zunehmender Recycling-Zahl, obwohl der Zellstoff zwischen den einzelnen Zyklen unterschiedlich lange gemahlen wurde.

Somit kann man ausschließen, daß aufgrund einer andersartigen Faserlängenverteilung die Festigkeiten bei den derivatisierten Zellstoffen höher liegen.

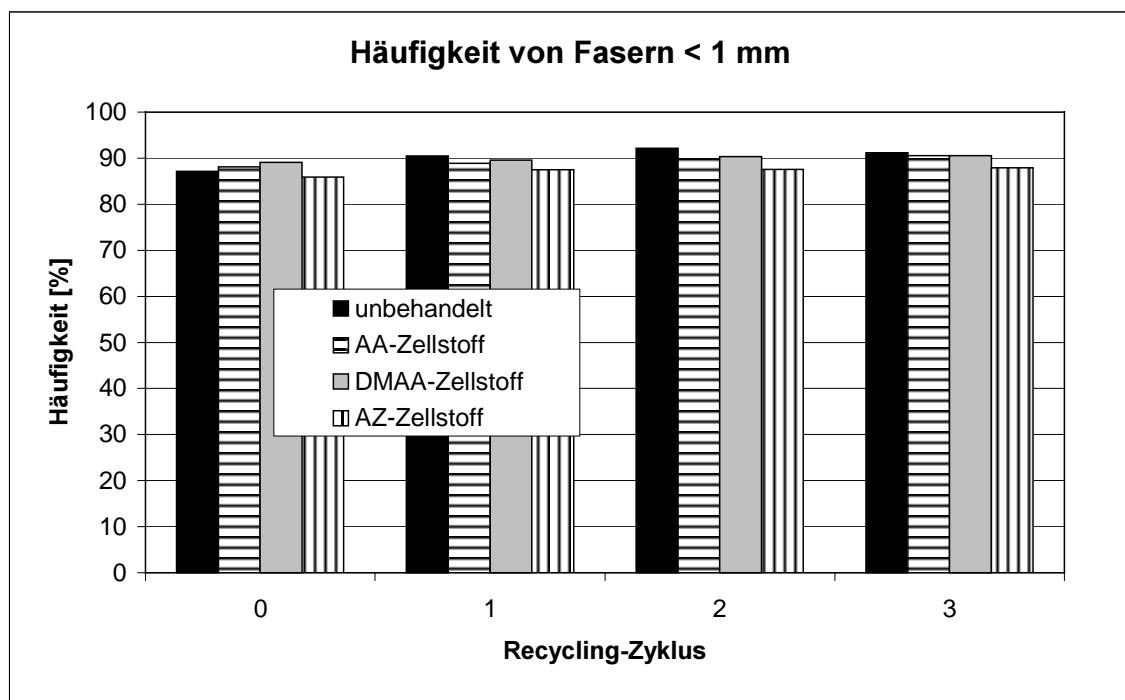


Abb. 80: Häufigkeit von Faserlängen kleiner 1 mm von verschieden behandelten Zellstoffen

7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Festigkeitssteigerungen – besonders bei den mit Acrylamid und Dimethylacrylamid derivatisierten Zellstoffen – auf eine Erhöhung der Anzahl an Faser-Faser-Bindungen als direkte Folge der flexibilisierenden Wirkung der chemischen Modifizierung zurückzuführen sind. Alle in Kap. 7 aufgeführten Untersuchungen bestätigen dies.

Die Festigkeitszunahme durch eine geringe Derivatisierung von Zellstoffen wurde schon früher beobachtet. So wurde z. B. von Jayme¹⁵² schon 1940 festgestellt, daß mit Dimethylsulfat niedrig methylierte Zellstoffe sich gut in Wasser quellen lassen und die Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Blätter höher sind. Von Walecka¹⁵³ konnte 1956 gezeigt werden, daß Zellstoffe, die zu einem geringen Substitutionsgrad mit hydrophilen Reagenzien (Carboxymethylgruppen, Hydroxyethylgruppen) derivatisiert worden sind, gut geeignet für die Papierherstellung sind, da sie sich durch eine verbesserte Mahlbarkeit und durch höhere Blattfestigkeiten auszeichnen. Außerdem wurde gefunden, daß mit steigendem Substitutionsgrad die Festigkeiten

zunehmen. Harpham¹⁵⁴ und Spadaro¹³² bestätigen diese Ergebnisse weitgehend. Es wurde bei allen Derivatisierungen (Carboxymethylierung, Cyanoethylierung, Hydroxypropylierung und Hydroxyethylierung) in einem bestimmten Substitutionsbereich eine Verbesserung festgestellt. In allen Fällen kann man die Festigkeitszunahmen mit einer erhöhten Flexibilität der Fasern erklären.

Nach Ward¹⁵⁵ wird durch die Einführung von Gruppen in den Zellstoff auch die Affinität der Fasern gegenüber Wasser erhöht. Dies liegt zum einen an der Auflockerung der Struktur der Cellulose durch die Spacerung, so daß damit für Wassermoleküle neu zugängliche Bereiche entstehen, und zum anderen an der direkten Wechselwirkung zwischen den eingeführten Gruppen und Wasser. Wird z. B. die Derivatisierung mit hydrophilen Molekülen durchgeführt, so steigt durch die bessere Solvation die Beweglichkeit von Cellulosesegmenten zusätzlich an, was auch wieder zu einer größeren Flexibilität der Zellstoff-Fasern führt.

Eine Erhöhung der Faserflexibilität stimmt auch mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. Die gefundene Zunahme der Faser-Faser-Bindungsfläche läßt sich mit einer erhöhten Faserflexibilität erklären. Andere mögliche festigkeitssteigernde Ursachen, die einigermaßen plausibel sind, konnten durch die gemachten Untersuchungen ausgeschlossen werden.

7.5 Einfluß der Derivatisierung auf Weißgrad und Opazität

Die in Kap. 5.4 beschriebenen Abnahmen des Weißgrades und der Opazität bei zunehmendem Derivatisierungsgrad lassen sich mit dem kleiner werdenden spezifischen Streukoeffizienten erklären. Aus Abb. 81 ist zu erkennen, daß der Weißgrad eines Faservlieses bei konstantem Absorptionskoeffizienten mit abnehmendem Streukoeffizienten sinkt. Berechnet wurden die Werte aus der Kubelka-Munk-Gleichung¹⁵⁶, die den Zusammenhang zwischen Streukoeffizienten (s), Absorptionskoeffizienten (k) und dem Reflexionsfaktor (R_∞) angibt und in Abb. 81 dargestellt ist. Der in dieser Arbeit verwendete Fichtensulfitzellstoff besitzt bei 30 Schopper-Riegler einen Weißgrad von 69 % und einen Streukoeffizienten von 18,3 m²/kg. Aus Abb. 81 ist leicht zu ersehen, daß in diesem Bereich schon geringe

Änderungen des Streukoeffizienten zu kleineren Werten eine relativ starke Verschlechterung des Weißgrades bewirken.

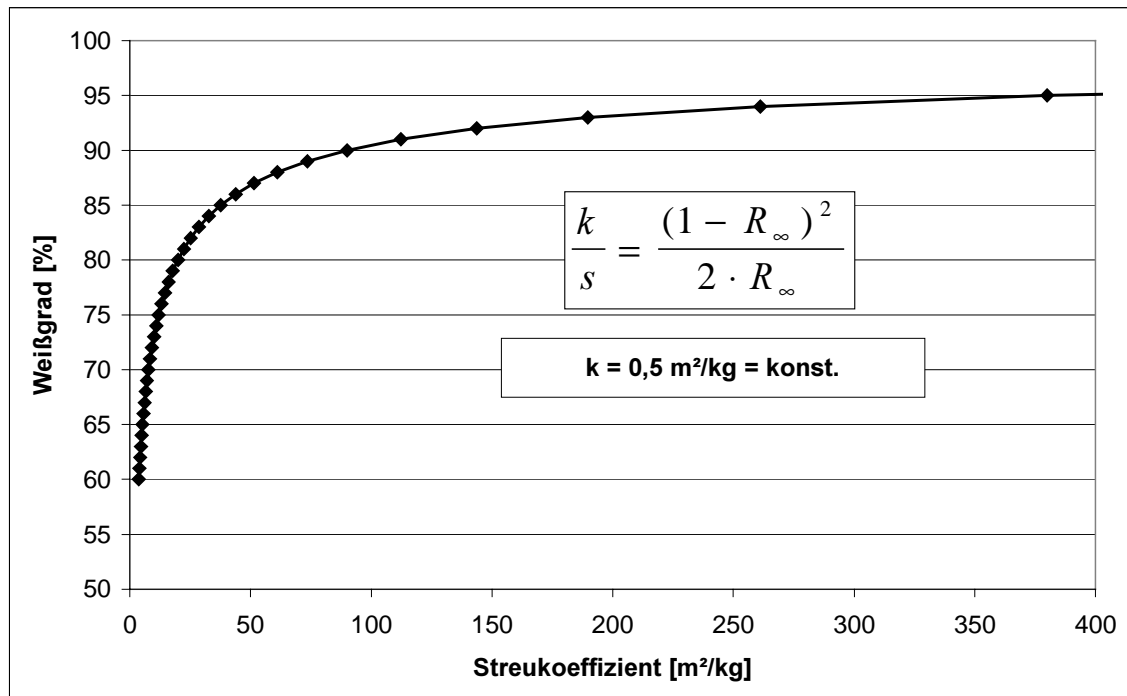


Abb. 81: Abhängigkeit des Weißgrades vom Streukoeffizienten bei konstantem Absorptionskoeffizienten nach Kubelka – Munk (k : spezifischer Absorptionskoeffizient; s : spezifischer Streukoeffizient)

In der nächsten Abbildung (siehe Abb. 82) wird der Einfluß wiederholter Trocknungs- und Befeuchtungszyklen auf den Weißgrad bei den verschiedenen Zellstoffen deutlich. Der ungemahlene Zellstoff wurde vor jedem Zyklus über Nacht eingeweicht, danach 20 min desintegriert und darauf auf dem Blatztrockner getrocknet. Da der Zellstoff vor der Blattherstellung nicht gemahlen wurde, ist der Weißgrad des unbehandelten Zellstoffs aufgrund der geringeren Faser-Faser-Bindungsfläche und damit größerer Streufläche mit knapp 74 % etwas höher als der in Abb. 58 bei 30 SR angegebene Wert. Des Weiteren ist zu bemerken, daß durch die Derivatisierungsbedingungen keine Abnahme des Weißgrades erfolgt. Selbst nach dem zweiten Zyklus (nach dem zweiten Zyklus hat der Zellstoff drei Trocknungsschritte erlitten) bleiben die Weißgrade konstant. Diese Ergebnisse unterstützen die oben genannte Vermutung, daß der gemessene Rückgang der Weißgrade bei den gemahlenden, derivatisierten Zellstoffen allein auf die Abnahme des Streukoeffizienten zurückzuführen sind.

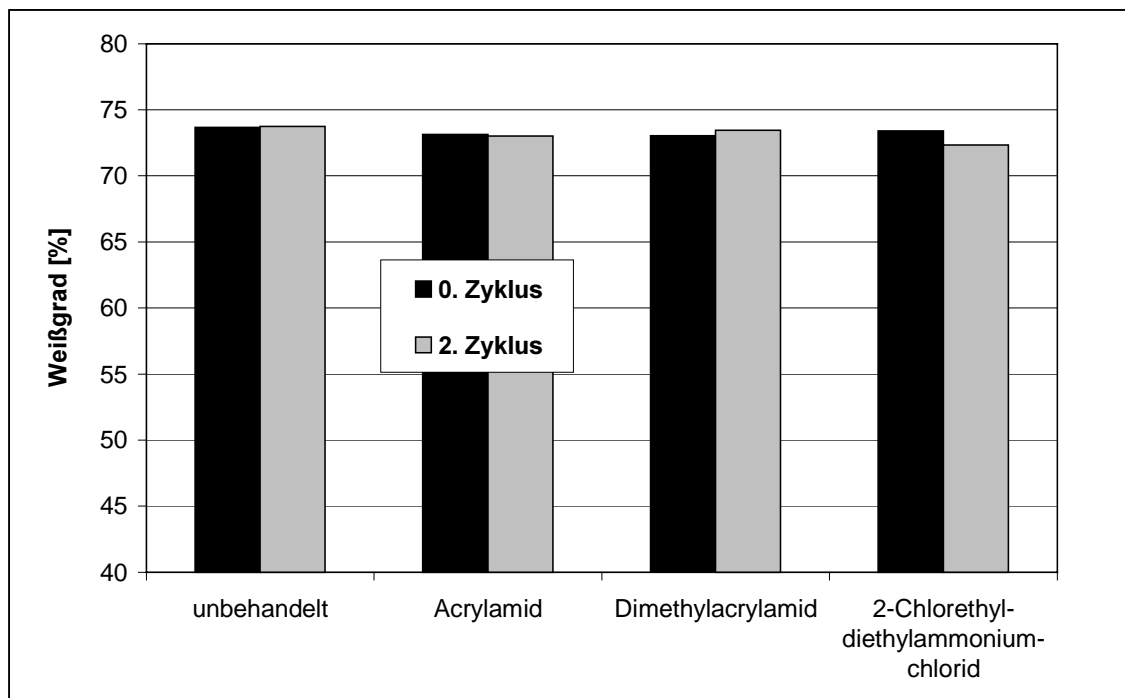


Abb. 82: Weißgrad nach dem 0. und dem 2. Trocken-Zyklus bei verschiedenen derivatisierten Zellstoffen (Derivatisierungsgrade siehe Kap.6) ohne zusätzliche Mahlung

Die gleichen Überlegungen wie für den Weißgrad gelten auch für die Opazität. Bei konstantem Absorptionskoeffizienten sinkt die Opazität bei abnehmendem Streukoeffizienten umso stärker, je kleiner die beiden Koeffizienten sind.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Substanzen

Der für die Derivatisierung eingesetzte Zellstoff war ein H₂O₂-gebleichter Fichtensulfit-Zellstoff, der von der Firma SCA Mannheim zur Verfügung gestellt wurde. Der Zellstoff besaß eine Kappa-Zahl von 6,5. Sofort nach Erhalt wurde der Zellstoff portionsweise mit Leitungswasser gewaschen, mit der Wäschezentrifuge auf eine Stoffdichte von ca. 35 % abgeschleudert und im Kühlraum bei ca. 5 °C gelagert.

Die bei den Vorversuchen eingesetzten Zellstoffe mit den Bezeichnungen EBD F und RKN F besaßen folgende Kennzahlen:

EBD F:	Weißgrad: 92 %
	R ₁₈ /R ₁₀ : 89/87 %
RKN F:	Weißgrad: 94 %
	R ₁₈ /R ₁₀ : 91/88 %

Der für einige WRV-Messungen benutzte kationische Zellstoff wurde nach Lit. 129 aus Buchensulfitzellstoff und Glycidyltrimethylammoniumchlorid hergestellt.

Verwendete Chemikalien:

Acrylamid	purum; ca. 99 %	Fluka
2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid	pract; > 95 %	Fluka
2-Chlorethylpiperidiniumchlorid	pract; > 97 %	Fluka
Dimethylacrylamid	purum; > 98 %	Fluka
Hydroxymethylacrylamid	50 %ige wäßrige Lösung	Fluka
Natriumhydroxyd-Plätzchen	zur Analyse; min. 98 %	AppliChem
Essigsäure 98 %	p. A.	Merck

Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne Vorreinigung eingesetzt.

Die für die Analysen benötigten Chemikalien stammten alle von den Firmen Merck bzw. Grüssing.

Das als Füllstoff benutzte Calciumcarbonat wurde als Pulver unter dem Handelsnamen Omyalite 90 von der Fa. Omya bezogen. Es handelt sich um ein natürliches Calciumcarbonat (Champagne Kreide), wobei 90 Gew.-% des Produkts eine Korngröße von $< 2 \mu$ besitzt. Für die Herstellung von gefüllten Laborblättern wurden über Nacht 36 g des Produkts mit einem Magnetrührer in einem Liter Wasser suspendiert. Davon wurden bei der Blattherstellung jeweils 20 ml zur Faserstoffsuspension hinzugegeben, was einer Menge von 720 mg Calciumcarbonat (30 % bezogen auf Faserstoff) entspricht.

Das für die Derivatisierungen verwendete Wasser war durch drei Ionentauscher deionisiert und hatte eine Leitfähigkeit von 0,5 - 10 $\mu\text{S/cm}$.

8.2 Derivatisierung

8.2.1 Durchführung der Reaktion mit Acrylamid und Dimethylacrylamid

Der initial feuchte, gebleichte Fichtensulfitzellstoff aus industrieller Produktion wird in einer Zentrifuge auf einen Trockengehalt von ca. 35 bis 40 % entwässert. Danach werden entsprechende Mengen an Natronlauge und Acrylamid in Wasser gelöst und zu dem Zellstoff gegeben. Die Mischung wird nun im verschlossenen Polyethylenbeutel manuell kräftig durchgeknetet und im Wasserbad bei der gewünschten Temperatur reagieren lassen. Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wird der Polyethylenbeutel entleert und die Reaktion durch Zugabe von mit Essigsäure angesäuertem Wasser abgebrochen. Daraufhin wird das Gemisch solange mit Leitungswasser gewaschen, bis das Leitungswasser eine neutrale Reaktion zeigt und kein Geruch nach Essigsäure zu bemerken ist. Der derivatisierte Zellstoff wird auf einen Trockengehalt von ca. 36 % abgeschleudert und im Kühlschrank bei $+5^\circ\text{C}$ bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt.

Die Umsetzung des Zellstoffs mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid und 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid erfolgte ebenfalls nach der oben für die Umsetzung von Acrylamidderivaten beschriebenen Methode, wobei hier zusätzlich die entsprechende Menge an Natronlauge zur Neutralisation des eingesetzten Hydrochlorids hinzugegeben wurde.

Analog dazu erfolgten auch die Umsetzungen mit Hydroxymethylacrylamid. Da jedoch Hydroxymethylacrylamid als 50 %ige wäßrige Lösung vorliegt, muß dieses durch das Reagenz eingebrachte Wasser bei der Berechnung der Stoffdichte berücksichtigt werden.

Die bei den Recyclingzyklen verwendeten Zellstoffe wurden unter den in Tab. 17 aufgeführten Bedingungen derivatisiert.

Tab. 17: Reaktionsparameter bei den durchgeführten Modifizierungen

Reaktionszeit	60 min
Reaktionstemperatur	60 °C
NaOH-Konzentration	1 %ige Lösung
Stoffdichte	17 %

Um die Eigenschaften der derivatisierten Zellstoffe vergleichen zu können, wurden die verwendeten Zellstoffe zu einem Substitutionsgrad zwischen 0,028 und 0,034 derivatisiert.

8.2.2 Untersuchungen zur „Enthornung“

Der im Umluftofen bei 40 °C über Nacht getrocknete Zellstoff wurde mit entsprechenden Mengen an Natronlauge, Wasser und 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid versetzt, so daß sich bei jeder Umsetzung eine Natronlaugekonzentration von 2 % und eine Stoffdichte von 17 % ergab. Die Mischung wird kräftig durchgeknetet und im verschlossenen Polyethylenbeutel im Wasserbad bei 65 °C 120 min reagieren lassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den oben beschriebenen Umsetzungen.

8.3 Analytische Untersuchungen der Zellstoffe

8.3.1 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs wird eine genau bekannte Menge (ca. 1 g otro) der zu untersuchenden Probe bei ca. 250 °C 120 min mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei der am Stickstoff gebundene Kohlenstoff oxidiert wird und der Stickstoff als Ammonium-Ion zurückbleibt. Dieses wird mit 32 %iger Natronlauge in Ammoniak überführt und mittels Wasserdampfdestillation in eine Vorlage destilliert, die 10 ml 0,1 N Salzsäure enthält. Die durch das Ammoniak nicht verbrauchte Menge an Salzsäure wird mit 0,1 N Natronlauge-Lösung zurücktitriert. Die Menge des in der Probe enthaltenen Stickstoffs N in [mmol/kg otro Zellstoff] errechnet sich dann wie folgt:

$$N = (a - b) \cdot f \cdot 1000 / \text{Einwaage}_{\text{otro}} [\text{g}],$$

wobei a für den Laugenverbrauch für die Blindtitration [ml],
 b für den Laugenverbrauch für die Probestitration [ml] und
 f für die Normalität der Salzsäure
steht.

8.3.2 Kolorimetrische Bestimmung der Carboxylgruppen

Zu einer genau bekannten Menge (ca. 0,5 g otro) feuchten Zellstoffs der zu untersuchenden Probe gibt man genau 50 ml einer Boratpuffer-Lösung, die zuvor aus 1,240 g Borsäure und 21 ml 0,1 N Natronlauge mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ in einem 1000-ml-Meßkolben angesetzt wurde. Dann werden der Probe genau 50 ml einer 3 mM wäßr. Methylenblau-Lsg. zudosiert. Eine Stunde lang werden die verschlossenen Erlenmeyerkolben mehrmals geschwenkt. Danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts 30 min bei 5000 U/min in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand im Zentrifugenröhrchen werden genau 5 ml abpipettiert, 10 ml 0,1 N Salzsäure hinzugegeben und in einem 250-ml-Meßkolben mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ bis zum Eichstrich verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung bestimmt man im UV/VIS-Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 663 \text{ nm}$. Die durch die sauren Gruppen adsorbierte Menge an

Methylenblau errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Menge an Methylenblau.

Die Menge an sauren Gruppen [mmol/kg] wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$SG = (E_0 - E \times x) \times 2500 / 72,586 / g ,$$

wobei bedeuten:

SG Gehalt an sauren Gruppen [mmol/kg]

*E*₀ Extinktion der Blindprobe

E Extinktion des Probenüberstandes

x Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = [100 + H_2O_{\text{in der Probe}}) \text{ ml} / 100 \text{ ml}]$

g Einwaage (otro) [g]

8.4 Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX)

Die Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) erfolgte nach DIN 38409, Teil 14¹¹⁰. Dabei wurde ein Gerätesystem der Firma Euroglas B.V. Delft (Holland) verwendet. Das klare, mit Essigsäure angesäuerte Filtrat der Derivatisierungsreaktion wurde mit Aktivkohle 2 h geschüttelt. Nach der Abfiltration der mit den chlororganischen Verbindungen beladenen Aktivkohle, wurde diese bei ca. 900 °C verbrannt. Die Messung der Leitfähigkeit einer Lösung, in der die bei der Verbrennung entstehenden Chlorid-Ionen absorbiert wurden, diente anschließend zur Konzentrationsbestimmung.

8.5 Trocknung

Der Zellstoff wurde in kleine Stücke zerteilt und im Trockenofen 8 h bei 105 °C bzw. im Umluftofen bei 40 °C über Nacht getrocknet, danach entnommen und bis zur Weiterverarbeitung in einem Plastikbeutel im Kühlschrank bei +7 °C luftdicht aufbewahrt.

Die Trocknung im Blattdrockner (10 min, 96 °C, Druck: 20 bis 40 mm Hg) erfolgte nach Bildung eines Faserfließes nach dem Rapid-Köthen-Verfahren (siehe Kap.8.7).

8.6 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens erfolgte in Anlehnung an Zellcheming-Merkblatt IV/33/57¹⁵⁷ nach der abgewandelten Methode von Jayme und Krüger¹⁵⁸ (Beschleunigung von 3000g; Dauer 10 min). Die nach Vorschrift vorbehandelten Proben wurden in Nickelhülsen überführt, wobei diese zu etwa 2/3 gefüllt werden. In einer Zentrifuge wurden ungemahlene Zellstoffe 10 min bzw. gemahlene Zellstoffe 15 min mit 3000 g abgeschleudert. Die abgeschleuderten und noch feuchten Proben wurden aus den Sieben entnommen, rasch gewogen und nach Trocknung von mindestens 6 h bei 105 °C nochmals gewogen.

Das Wasserrückhaltevermögen für initialfeuchte Proben errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$WRV_F \text{ [\%]} = \frac{m_f - m_t}{m_t} \cdot 100 \text{ ,}$$

wobei bedeuten:

WRV_F = Wasserrückhaltevermögen der initialfeuchten Probe [%]

m_f = Masse der feuchten Zellstoffprobe [g]

m_t = Masse der trockenen Zellstoffprobe [g]

Für die Bestimmung der WRV-Werte der getrockneten Zellstoffe wurden vom Zellstoff in Übereinstimmung mit Zellcheming-Merkblatt IV/33/57¹⁵⁷ zwei WRV-Werte gemessen, da hier die bei dem Aufschlagen von getrockneten Zellstoffen eintretende Mahlwirkung berücksichtigt werden muß. Die Messung der WRV-Werte erfolgt nach 5 min und nach insgesamt 15 min Aufschlagdauer.

Das korrigierte Wasserrückhaltevermögen für getrocknete Proben errechnet sich aus den beiden Werten wie folgt:

$$WRV_T \text{ [\%]} = WRV_5 - \left(\frac{WRV_{15} - WRV_5}{2} \right),$$

wobei bedeuten:

WRV_T = Wasserrückhaltevermögen der schon einmal getrockneten Probe [%]

WRV_5 = Wasserrückhaltevermögen der Probe nach 5 min Aufschlagdauer [%]

WRV_{15} = Wasserrückhaltevermögen der Probe nach 15 min Aufschlagdauer [%]

Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte für getrocknete Zellstoffe stellen korrigierte Werte dar.

8.7 Mahlung der Zellstoffe und Herstellung der Laborblätter

Die Mahlung des Zellstoffs erfolgte nach DIN EN 25264-3¹⁵⁹ in der Jokro-Mühle.

Zellstoffe zur Herstellung von ungemahlenen Blättern wurden vor der Blattbildung 20 min im Desintegrator aufgeschlagen.

Der Schopper-Riegler-Wert wurde nach Zellcheming-Merkblatt V/7/61¹⁶⁰ gemessen.

Die Herstellung der Laborblätter erfolgte in Anlehnung an DIN 54358¹⁶¹ mit Leitungswasser.

8.8 Messung der papiertechnologischen Eigenschaften

8.8.1 Messung der Rohdichte

Die Rohdichte der Laborblätter wurde nach DIN 53 105 Teil 1¹⁶² bestimmt.

8.8.2 Messung der mechanischen Eigenschaften

Die Bruchkraft und die daraus errechnete Reißlänge wurde nach DIN 53 112 Teil 1¹⁶³ bestimmt.

Die Berstfestigkeit wurde nach DIN 53 113¹⁶⁴ bestimmt.

Die Bestimmung der Doppelfalzzahl nach Schopper erfolgte nach ISO 5626¹⁶⁵.

Die Messung der Weiterreißarbeit nach Brecht - Imset wurde nach DIN 53115¹⁶⁶ durchgeführt.

Die Messung der Nullreißlänge wurde in Anlehnung an Tappi Test Method T231 cm-96¹⁶⁷ bei einem Klemmenabstand von 0,2 mm mit dem Pulmac-Tester der Firma Pulmac Instruments Ltd., Montreal, Canada durchgeführt.

Der Bruchwiderstand wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$F = K \cdot (P - P_0),$$

wobei bedeuten:

F = Bruchwiderstand bezogen auf eine Probenbreite von 15 mm [N]

K = Gerätekonstante = 3,285 [N/kPa]

P = der an dem Manometer angegebene Druck [kPa]

P₀ = Ausgangsdruck = 1,8 [kPa]

Aus dem Bruchwiderstand läßt sich die Reißlänge nach folgender Formel berechnen:

$$RL = \frac{F \cdot 10^6}{b \cdot m_A \cdot g},$$

wobei bedeuten:

RL = Reißlänge [m]

F = Bruchwiderstand bezogen auf eine Probenbreite von 15 mm [N]

b = Probenbreite = 15 mm

m_A = Flächenbezogene Masse [g/m²]

g = Erdbeschleunigung = 9,81 m/s²

8.8.3 Messung der optischen Eigenschaften

Der Weißgrad wurde nach Tappi Test Method T 452 om-92¹⁶⁸ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 457$ nm bestimmt.

Die Opazität wurde nach DIN 53146¹⁶⁹ bestimmt.

Der Streu- und Absorptionskoeffizient wurde nach DIN 54 500¹⁷⁰ bestimmt.

Als Weißstandard diene bei allen Bestimmungen Bariumsulfat¹⁷¹.

8.8.4 Messung der Faserlängenverteilung

Die Faserlängenverteilung wurde in Anlehnung an Tappi Test Method T271 om-98¹⁷² bei einer Stoffdichte von ca. 0,02 % mit dem Kajaani FS 2000 der Firma Kajaani durchgeführt.

9 Zusammenfassung

Durch die zunehmende Verwendung von rezyklierten Fasermaterialien kommen in der Papierindustrie vermehrt Papierfasern zum Einsatz, die einen oder auch mehrere Dispergierungs-Trocknungszyklen durchlaufen haben. Zusätzlich verbraucht die Papierindustrie ebenfalls größere Mengen an Handelszellstoff, der aus ökonomischen Gründen vor dem Transport getrocknet wurde. Durch diese Trocknungsschritte erleiden die Zellstoffe irreversible Eigenschaftsänderungen, die zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Papiere führen. Der diesen Veränderungen zugrundeliegende Vorgang wird technisch als „Verhornung“ bezeichnet.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Möglichkeiten zu prüfen, den durch das Rezyklieren von Zellstoff verursachten Festigkeitsabfall durch chemische Modifizierung des Zellstoffs im heterogenen wäßrigen Milieu zu vermindern. Die erhaltenen Produkte sollten charakterisiert und im Hinblick auf ihre papierrelevanten Eigenschaften untersucht werden. Die Untersuchungen sollten gleichzeitig dazu dienen, Informationen über die für die Veränderung dieser Eigenschaften verantwortlichen Mechanismen zu gewinnen.

Unter den in der Einleitung beschriebenen Voraussetzungen zur Einführung von chemischen Gruppen in das Porensystem der Zellstoff-Fasern haben sich dabei folgende zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionswege als erfolgreich erwiesen: zum einen die michaelanaloge Umsetzung von Zellstoff mit Acrylamid, Hydroxymethylacrylamid und Dimethylacrylamid und zum anderen die Derivatisierung von Zellstoff mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid und 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid.

Nach diesen Wegen wurden Zellstoffe zu verschiedenen, niedrigen Derivatisierungsgraden modifiziert. Dabei erfolgten Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Reaktionsparameter (Art der Reaktion, Stoffdichte, Natronlaugekonzentration, Reaktionszeit und -temperatur) auf den Modifizierungsgrad, den Umsatz und das Verhornungsverhalten der so behandelten Zellstoffe.

Die michaelanaloge Umsetzung von Zellstoff mit Acrylamid, Hydroxymethylacrylamid bzw. Dimethylacrylamid führte zu den erwünschten Produkten, falls gewisse Randbedingungen eingehalten wurden. So sollte die Modifizierung mit Acrylamid zur

Vermeidung der Hydrolyse der Säureamidgruppen bei kurzen Reaktionszeiten, hohen Stoffdichten und geringen Natronlaugekonzentrationen (0,5-2 %) durchgeführt werden. Die Derivate des Acrylsäureamids sind weniger hydrolyseempfindlich, aber auch weniger reaktiv als das Acrylamid. Dementsprechend kann hier die Reaktionszeit erhöht werden. Beim Dimethylacrylamid darf die Natronlaugekonzentration von 1,5 % nicht unterschritten werden, da sonst der Umsatz an Dimethylacrylamid sehr gering wird.

Die bei der Reaktion von 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid mit Zellstoff erzielbaren Umsätze lagen relativ hoch und erreichten Werte von 40 %. AOX-Messungen ergaben, daß – obwohl als Reagenz eine Verbindung mit organisch gebundenem Chlor eingesetzt wurde – nach einer Modifizierung pro Tonne Zellstoff nur 6 – 9 g AOX in der Reaktionslösung entstehen. Die Reaktion verläuft schon bei einem pH-Wert von 10, so daß bei diesen milden Bedingungen die Modifizierung in einen schon bestehenden zellstoffverarbeitenden Prozeß eingebunden werden könnte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch alle hier ausgewählten Modifizierungen von Zellstoffen deren Verhornungsneigung herabgesetzt wird. Dies gilt zum großen Teil auch für Zellstoffe, die den extremen Trocknungsbedingungen von 8 h bei 105 °C ausgesetzt wurden, wobei hier die stärksten Verluste in den die Faserquellung charakterisierenden WRV-Werten festgestellt wurden. Die modifizierten Zellstoffe zeigten durchwegs eine geringere Empfindlichkeit gegen Trocknung als die unmodifizierten. Die Abnahme des WRV-Wertes als Maß für die Verhornungsneigung von Zellstoffen war abhängig vom Substitutionsgrad, von der Art der Derivatisierung und von den Trocknungsbedingungen. Die Verhornungsempfindlichkeit kann schon durch eine geringe Derivatisierung stark vermindert werden, wobei die besten Ergebnisse mit 2-Chlorethyldiethylammoniumchlorid, 2-Chlorethylpiperidiniumchlorid und mit Dimethylacrylamid erzielt wurden. Bei höheren Derivatisierungsgraden wird die Verhornung fast vollständig unterdrückt.

Bei den mit Acrylamid derivatisierten Zellstoffen hängt die verhornungsmindernde Wirkung der Modifizierung stark von der gleichzeitig gebildeten Menge an Carboxylgruppen ab. Je mehr Carboxylgruppen im Zellstoff vorhanden sind, desto weiter fällt das Wasserrückhaltevermögen durch eine Trocknung von 8 h bei 105 °C.

Deshalb ist es wichtig, bei diesen Umsetzungen auf nicht allzu hohe Natronlauge-Konzentrationen und geringe Reaktionszeiten zu achten.

Ein entscheidender Faktor, der die Quellsfähigkeit der Diethylaminoethylzellstoffe beeinflusst, ist die Natronlauge-Konzentration während der Derivatisierung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß der während der Derivatisierung herrschende Quellzustand der Fasern durch die Modifizierung gleichsam „eingefroren“ wird. Je höher die durch die Natronlauge verursachte Quellung während der Reaktion ist, desto tiefer kann das Reagenz in die Faserstrukturen eindringen, wo es dann mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert. Nach dem Wiederanfeuchten sind diese Stellen, die bei unbehandeltem Zellstoff nur im Alkalischen erreichbar waren, für Wasser mit neutralem pH-Wert wieder größtenteils zugänglich und der Quellwert der Fasern befindet sich auf einem hohen Niveau.

Die modifizierten Zellstoffe zeigten eine deutlich schnellere Mahlentwicklung und ließen sich bei Recyclingversuchen viel leichter aufschlagen als der Ausgangszellstoff, was zu einer Verminderung des Energiebedarfs bei der Stoffvorbereitung führt.

Bei allen Derivatisierungen wurde eine Steigerung der Blattfestigkeiten erreicht, wobei insbesondere bei den mit Acrylamid und Dimethylacrylamid modifizierten Zellstoffen ein starker Anstieg bei Festigkeiten wie Reißlänge, Berstdruck und Doppelfalzzahl erzielt wurde.

Durch die Modifizierung der Zellstoffe ist bei gleichen Mahlgraden ein Anstieg der statischen Blattfestigkeiten erreicht worden, während eine zum Teil geringe Abnahme bei der Weiterreißarbeit, der Opazität und dem Weißgrad im Vergleich zum unbehandelten Zellstoff zu beobachten ist. Es konnte gezeigt werden, daß dies ausschließlich auf die Flexibilisierung der Fasern zurückzuführen ist. Andere mögliche Ursachen konnten weitgehend ausgeschlossen werden.

Des Weiteren wurde bei ausgewählten Systemen die Recyclingfähigkeit beurteilt, indem mehrere Recycling-Zyklen modellhaft nachgestellt und die papiertechnologischen Eigenschaften gemessen wurden. Die Ergebnisse belegen, daß der bekannte Festigkeitsabfall durch das Recycling von gebleichten Zellstoffen durch eine Modifizierung weitgehend vermieden werden kann.

Literatur

1. Papier '98. Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V., Bonn 1998
2. Papiermacher Taschenbuch. Dr. Curt Haefner Verlag GmbH, Heidelberg, 6. Auflage, 21-22
3. Berthold, J.: Water adsorption and uptake in the fibre cell wall as affected by polar groups and structure. Dissertation. Swedish Pulp and Paper Research Institute, Stockholm, **1996**
4. Fengel, D.; Wegener, G.: Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York 1984, 109-112
5. Lindström, T.; Carlsson, G.: The effect of chemical environment on fiber swelling. Svensk Papperstidn. **85** (1982), Nr. 3, R14-R20
6. Fengel, D.; Wegener, G.: Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York 1984, 13-17
7. Stone, J. E.; Scallan, A. M.: A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. Cell. Chem. Technol. **2** (1968), 343-358
8. Goring, D. A. I.; Kerr, A. J.: The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. Cell. Chem. Technol. **9** (1975), 563-573
9. Fengel, D.: Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides. Tappi **53** (1970), Nr. 3, 497-503
10. McIntosh, D. C.: The effect of refining on the structure of the fiber wall. Tappi **50** (1967), Nr. 10, 482-488
11. Schwalbe, C. G.: Einige Betrachtungen über Holzzellstoffkochung, insbesondere die Sulfitzellstoffkochung. Zellstoff Papier **1** (1921), Nr. 1, 11-15

12. Staudinger, H.; Döhle, W.; Heick, O.: Über topochemische Reaktionen der Cellulose. 309. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. J. Prakt. Chemie N. F. **161** (1942), 191-218
13. Jayme, G.: Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. Wochenbl. f. Papierf. **75** (1944), Nr. 6, 187-194
14. Howard, R. C.: The effects of recycling on paper quality. Paper Technology **32** (1991), Nr. 4, 20-25
15. Marton, R.; Brown, A.; Granzow, S.; Koeppicus, R.; Tomlinson, S.: Recycling and fiber structure. Prog. Paper Recycl. **2** (1993), No. 2, 58-70
16. Tschirner, U.; Cao, B.; Ramaswamy, S.: A study of changes in wet-fiber flexibility and surface condition of recycled fibers. In: Tappi Proceedings, Recycling Symp. New Orleans 1998, Tappi Press 1998, 149-161
17. Andersson, O.; Fahlin, B.: The Influence of Drying on Beaten Stock. Svensk Papperstidn. **59** (1956), 503-508
18. Robertson, A. A.: The Physical Properties of Wet Webs. Part 2. Fibre Properties and Wet Web Behaviour. Svensk Papperstidn. **66** (1963), Nr. 12, 477-497
19. Jayme, G.; Hunger, G.: Electron Microscope 2- and 3-Dimensional Classification of Fibre Bonding. In: Bolam, F. (Hrsg.): The Formation and Structure of Paper. Volume 1. 1st Edition. Oxford: BPBMA, 1962, 135-169
20. Giese, E.; Link, D.: Neue Erkenntnisse bei der Erforschung des Feinstoffs im Holzschliff. Zellstoff und Papier **6** (1957), 269-279
21. Klye, R. C.: The Effect of Drying on Pulp Strength. Appita **14** (1961), No. 6, 21-35
22. Robertson, A. A.; Mason, S. G.: Specific surface of cellulose fibres by the liquid permeability method. Pulp Paper Mag. Can. **50** (1949), Nr. 13, 103-110
23. Urquhart, A. R.: The mechanism of the adsorption of water by cotton. J. Textile Inst. **20** (1929), T125-T132

24. Jayme, G.; Hunger, G.: Die Faser-zu-Faser-Bindung des Papierblattgefüges im elektronenoptischen Bild. *Das Papier* **11** (1957), Nr. 7/8, 140-145
25. Newman, R. H.; Hemmingson, J. A.: Cellulose cocrystallization in hornification of kraft pulp. In: 9th Inter. Symp of Wood and Pulp Chem, Montréal 1997, O1-1 - O1-4
26. Thode, E. F.; Chase, A. J.; Hu, Y.: Dye Adsorption on Wood Pulp. IV. Note on Effect of Drying of Pulp on Specific Dye Adsorption. *Tappi* **38** (1955), No. 2, 88-89
27. Thode, E. F.; Chase, A. J.; Majmudar, S. S.; McKinnon, D. R.: Dye Adsorption on Wood Pulp. III. Effect of Pulp Processing on Specific Adsorption. *Tappi* **36** (1953), No. 11, 498-504
28. Stone, J. E.; Scallan, A. M.: Influence of drying on the pore structures of the cell wall. In: Bolam, F.: (Hrsg.): Consolidation of the Paper Web. London: B.P. & B.M.A., **1966**, 145-174
29. Stone, J. E.; Scallan, A. M.: The Effect of Component Removal Upon the Porous Structure of the Cell Wall of Wood. Part III. A Comparison between the Sulphite and Kraft Processes. *Pulp Paper Mag Can.* **69** (1968), T288-T293
30. Stone, J. E.; Scallan, A. M.; Abrahamson, B.: Influence of Beating on Cell Wall Swelling and Internal Fibrillation. *Svensk Papperstidn.* **71** (1968), Nr. 19, 687-694
31. Laivins, G. V.; Scallan, A. M.: The mechanism of hornification of wood pulps. In: Baker, C. F.: (Hrsg.): Products of Papermaking. Tenth Fundamental Research Symposium. Oxford: Pira International, 1993, 1235-1260.
32. Young, R. A.: Comparison of the properties of chemical cellulose pulps. *Cellulose* **1** (1994), 107-130
33. Bayer, R.: Einfluß des mehrfachen Recyclings auf ausgewählte Eigenschaften von TMP und CTMP. *Allg. Papier-Rundschau* **120** (1996), Nr. 27, 739-746
34. Howard, R. C.; Bichard, W. J.: The basic Effects of Recycling on Pulp Properties. *J. Pulp Paper Sci.* **18** (1992), No. 4, J151-J159

-
35. Bovin, A.; Hartler, N.; Teder, A.: Changes in pulp quality due to repeated papermaking. *Paper Technol.* **14** (1973), Nr. 10, 261-264
 36. Carlsson, G.; Lindström, T.: Hornification of cellulose fibres during wet pressing. *Svensk Papperstidn.* **87** (1984), Nr. 15, R119-R125
 37. Back, E. L.: Thermal Auto-Crosslinking in Cellulose Material. *Pulp Paper Mag. Can.* **68** (1967), Nr. 4, T165-T171
 38. De Ruvo, A; Htun, M.: Fundamental and Practical Aspects of Paper-Making with Recycled Fibres. In: *Trans. Symp. Cambridge*, (Brander, J.: Ed.), 1981, Vol.1, 195-225
 39. Akim, E. L.: Manufacture and chemical treatment of dissolving pulps. Changes in cellulose structure. *Tappi* **61** (1978), No. 9, 111-114
 40. Bouchard, J.; Douek, M.: The Effects of Recycling on the Properties of Pulps. *J. Pulp Paper Sci.* **20** (1994), No. 5, J131-J136
 41. Nazhad, M. M.; Paszner, L.: Hornification during recycling. In: *Progress in Paper Physics- A Seminar*, Stockholm 1996, 47-50
 42. Gallay, W.: Some Aspects of the Theory of the Beating Process. In: *Fundamentals of Paper Making Fibers*, Tech. Sect. BPBMA, 1958, 377-387
 43. Jappe, N. A.: Hypochlorite as the Third Stage in Bleaching Aspen Neutral Sulphite Semichemical Pulp. *Tappi* **41** (1958), No. 5, 224-231
 44. Giertz, H. W.: Effect on Pulping Processes an Fibre Properties and Paper Structure. In: *Formation and Structure of Paper*, Vol. 2. London, 1962. British Paper and Board Makers Association, 597-620
 45. Hillis, W. E.: High temperature and chemical effects on wood stability. Part 1: General considerations. *Wood Sci. Technol. Part 1*, **18** (1984), 281-293
 46. Meller, A.: The Cold Alkaline Purification of Wood Cellulose. II. The Influence of Surface Properties on Resistant Pentosans. *Paper Trade J.* **125** (1947), No. 11, 57-60

-
47. Schmiedeknecht, H.; Bartsch, D.: Der Einfluß der Zellstofftrocknung auf den Viskoseprozeß. Teil I. Untersuchungen zur Alkalisierung. Faserforsch. Textiltechn. **17** (1966), Nr. 3, 95-100
 48. Davis, W. H.; Thompson, W. S.: Influence of Thermal Treatments of short Duration on the Toughness and Chemical Composition of Wood. Forest Prod. J. **14** (1964), No.8, 350-356
 49. Ingram, P.; Woods, D. K.; Peterlin, A.; Williams, J. L.: Never-Dried Cotton Fibers. Part I. Morphologie and Transport Properties. Text. Res. J. **44** (1974), Nr. 2, 96-106
 50. Eastwood, F. G.; Clarke, B.: Handsheet and Pilot Machine Recycling Degradation Mechanism. Trans. Symp. Oxford, 1977, Session 8, No. 3-1 - 3-9
 51. Spiegelberg, H.: The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibers. Tappi **49** (1966), No. 9, 388-396
 52. Oksanen, T.; Buchert, J.; Viikari, L.: The Role of Hemicelluloses in the Hornification of Bleached Kraft Pulps. Holzforsch. **51** (1997), Nr. 4, 355-360
 53. Lindström, T.; Carlsson, G.: The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers. Svensk Papperstidn. **85** (1982), R146-R151
 54. Scallan, A. M.; Grignon, J.: The effect of cations on pulp and paper properties. Svensk Papperstidn. **82** (1979), No. 2, 40-47
 55. Laivins, G. V.; Scallan, A. M.: The mechanism of hornification of wood pulps. In: Baker, C. F.: (Hrsg.): Products of Papermaking. Tenth Fundamental Research Symposium. Oxford: Pira International, **1993**, 1235-1260
 56. Swanson, J. W.; Cordingly, S.: Surface Chemical Studies on Pitch. II. The mechanism of the loss of Absorbency and Development of Self-Sizing in Papers Made from Wood Pulps. Tappi **42** (1959), No. 10, 812-819
 57. Sinclair, G. D.; Evans, R. S.; Sallans, H. R.: New Methods for Sizing Fibrous Products. Pulp Paper Mag. Can. **62** (1961), No. 1, T23-T27

-
58. Gray, V. R.: The Wettability of Wood. *Forest Prod. J.* **12** (1962), No. 9, 452-461
 59. Hancock, W. V.: Effect of Heat Treatment on the Surface of Douglas-Fir Veneer. *Forest Prod. J.* **13** (1963), No. 2, 81-88
 60. Back, E. L.; Salmén, N. L.: The Influence of Water on the Glass Transition Temperature of Cellulose. *Trans. Symp. Oxford, London, 1977, Session 6*, No. 6-1 - 6-5
 61. Nissan, A. H.: Water Effects on Young's Modulus of H-Bonded Solids. Discussion, *Trans. Symp. Oxford, London, 1977, Session 6*, No. 2-1 - 2-14
 62. Christiansen, A. W.: How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives: A critical review of the literature. Part I. Physical responses. *Wood and Fiber Sci., Part 1*, **22** (1990), No. 4, 441-459
 63. Goring, D. A. I.: The Effect of Cellulose on the Structure of Water: View I. *Trans. Symp. Oxford, London 1977, Session 1*, No. 4-1, 4-10
 64. Henry, F.; Brandt, A.-Ch.; Noe, P.: Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gemahlenen Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie. Teil I. *Das Papier* **42** (1988), Nr. 9, 499-510
 65. Östberg, G.; Salmén, L.: Effects of fibrillation of wood fibers on their interaction with water. *Nordic Pulp Paper Res.* **6** (1991), No. 1, 23-26, 46
 66. Brandt, A.-Ch.; Henry, F.: Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gealterten Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie. Teil II. *Das Papier* **43** (1989), Nr. 7, 308-317
 67. Milichovsky, M.: A new concept of chemistry refining processes. *Tappi* **73** (1990), No. 10, 221-232
 68. Frank, H.S.; Wen, W.-Y.: Ion solvent interaction. Structural aspects of ion solvent interaction in aqueous solutions: suggested picture of water structure. *Discussions of Faraday Society* **24** (1957), 133-140

-
69. Némethy, G.; Scheraga, H.: The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. III. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins. *J. Phys. Chem.* **66** (1962), 1773-1789
 70. Goring, D.A.I.: The structure of water in relation to the properties of wood constituents. *Pulp Paper Mag. Can.* **67** (1966), Nr.12, T519-T524
 71. Nelson, R. A.: The Determination of Moisture Transitions in Cellulosic Materials Using Differential Scanning Calorimetry. *J. Applied Polymer Sci.* **21** (1977), 645-654
 72. Froix, M.F.; Nelson, R.: The interaction of water with cellulose from NMR relaxation time. *Macromolecules* **8** (1975), Nr.6, 726-730
 73. Weise, U.; Maloney, T.; Paulapuro, H.: Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibers. *Cellulose* **3** (1996) Nr. 3, 189-202
 74. Magne, F.C.; Skau, E.L.: Nonfreezing water and non freezing benzene capacities of cottons and modified cottons. *Textile Res. J.* **22** (1952), 748-756
 75. Krause, Th.; Thi, P.C.L.: Faserstruktur, Wasserbindung, Trocknung. *Das Papier* **39** (1985) Nr.10A, S.V24-V32
 76. Boesen, C.E.: Bound water. *Cellulose Chem. Technol.* **4** (1970), 149-164
 77. Carles, J.E.; Scallan, A.M.: The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polymer Sci.* **17** (1973), 1855-1865
 78. Nakamura, T.; Hatakeyama, H; Hatakeyama, T.: Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. *Textile Res. J.* (1981), Nr.9, 607-613
 79. Seth, R. S.; Page, D. H.: The problem of using Page`s equation to determine loss in shear strength of fiber-fiber bonds upon pulp drying. *Tappi* **79** (1996), No. 9, 206-210
 80. Jayme, G.; Hunger, G.: Verhornungserscheinungen an Cellulosefaserstrukturen in elektronenoptischer Sicht. *Monatshefte für Chemie* **87** (1956), Nr. 1, 8-23

-
81. Putz, H.; Török, I.; Göttching, L.: Making high quality board from low quality waste paper. *Paper Technol.* **30** (1989), Nr. 6, 14-20
 82. Klungness, J. H.: Recycled fiber properties as affected by contaminants and removal processes. *Tappi J.* **57** (1974), Nr. 11, 71-74
 83. Bhat, G.; Heitmann, J.; Joyce, T.: Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber. *Tappi J.* **74** (1991), Nr. 9, 151-157
 84. Higgins, H. G.; McKenzie, A. W.: The structure and properties of paper. XIV. Effect of drying on cellulose fibres and the problem of maintaining pulp strength. *Appita* **16** (1963), 145-161
 85. Thomas, B. B.; Gray, K. R.; Schlosser, P. H.: Manufacture of Cellulose Acetate. U. S. Patent 2,790,795. Filed Nov. 12, 1952
 86. Nazhad, M. M.; Paszner, L.: Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi J.* **77** (1994), Nr. 9, 171-179
 87. IG Farben: Verfahren zur Herstellung von Cellulosederivaten. **DRP 5447774 1932**
 88. Szwarcztajn, E.; Przybysz, K.: Investigations on changes in the properties of recycled pulp fractions. *Cell. Chem. Technol.* **10** (1976), 737-749
 89. McKee, R. C.: Effect of Repulping on Sheet Properties and Fiber Characteristics. *Paper Trade J.* **155 I** (1971), Nr. 21, 34-40
 90. Bovin, A.; Hartler, N.; Teder, A.: Changes in pulp quality due to repeated papermaking. *Paper Technol.* **14** (1973), Nr. 10, 261-264
 91. Göttching, L.: Waste paper: a raw material of increasing significance. *Paperi ja Puu* **74** (1992), No. 3, 209
 92. N. N.: Hollingsworth and Vose Uses Acrylonitrile to Make Improved Paper. *Paper Trade J.* **143 IV** (1959), Nr. 42, 44-46
 93. Bikales, N. M.: „Cyanoethylation“. In: *Encycl. Polym. Sci. Technol.* Vol. 4. New York: Interscience Publishers, 1966, 533-562

-
94. Tippelmann, V.: Der Einfluß einer Spacerung von Papierzellstoffen auf mechanische und optische Eigenschaften sowie auf Recycling und Alterung. Darmstadt, TH, Studienarbeit, 1984
 95. Ehnrooth, E.; Htun, M.; Ruvo, A.: Esterification as a means of improving the properties of once-dried fibres. Fibre-Water Interactions in Papermaking. Fundamental Research Symposium, Oxford (1977), Ses. 8, Nr. 2, 1-6
 96. Richter, G. A.: U. S. patent 2,038,679 **1936**
 97. Schorger, A. W.: Stereotype Mat. U. S. patent 2,533,145 **1950**
 98. Didwania, H. P.: The Mechanism of Strength Increases in Paper on Hydroxyethylation of Fibers. Tappi **52** (1969), No. 8, 1511-1517
 99. Hartmann, E.: Cellulose ethers and process of making. U. S. Pat. 1777970, **1930**
 100. Dautzenberg, H.; Laskowski, I.; Philipp, B.: Strukturelle Veränderungen bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern. Teil II: Diethylamino-Ethylierung (1. Folge). Zellstoff und Papier **29** (1980), Nr. 6, 246-249
 101. Dautzenberg, H.; Laskowski, I.; Philipp, B.: Strukturelle Veränderungen bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern. Teil II: Diethylamino-Ethylierung (2. Folge). Zellstoff und Papier **30** (1981), Nr. 1, 8-11
 102. Peterson, E. A.; Sober, H. A.: Chromatography of proteins. I. Cellulose ion-exchange Adsorbents. J. Am. Chem. Soc. **78** (1956), 751-755
 103. Knight, C. S.: Development techniques for the separation of amino-acids on DEAE cellulose paper. Nature **194** (1962), 90-91
 104. Frick, J. W.; Reeves, W. A.; Guthrie, J. D.: Carbamoylethylation of Cotton with Acrylamide. Text. Res. J. **27** (1957), No. 4, 294-299
 105. Frick, J. W.; Reeves, W. A.; Guthrie, J. D.: Chemical Modification of Cotton by Reaction with Activated Olefinic Compounds. Text. Res. J. **27** (1957), No. 2, 92-99
 106. Reinhardt, R. M.; Bruno, J. S.: Carboxyethylation of Cotton by Treatment with Acrylamide. J. Appl. Polym. Sci. **10** (1966), 387-397

-
107. Hebeish, A.; Guthrie, J. T.: In: Polymers. Properties and Applications 4. The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1981, Kap. 6
 108. Bikales, N. M.; Stephens, J. R.: Production of Amide Containing Cellulose. U. S. Pat. 3,029,232 **1962**
 109. Rowland, S. P.; Roberts, E. J.; Wade, C. P.: Selective Accessibilities of Hydroxyl Groups in the Microstructure of Cotton Cellulose. Text. Res. J. **39** (1969), 530-542
 110. DIN 38409 - H 14: „Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H): Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) (H 14)“
 111. 19. AbwasserVwV, Teil A (Zellstoff), Teil 07/3.4.19.3: Neunzehnte Allgemeine Verwaltungsvorschrift, Teil A, über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser (Zellstofferzeugung) – 19. AbwasserVwV, Teil A, 18. Mai 1989.
 112. Brederick, K.; Blüher, A.; Hoffmann-Frey, A.: Die Bestimmung der Porenstruktur von Cellulosefasern durch Ausschlußmessung. Das Papier **44** (1990), Nr. 12, 648-655.
 113. Gruber, E.; Weigert, J.; Schneider, Ch.: Möglichkeiten der Beurteilung des Verhornungszustandes von Faserstoffen. PTS-Symp. Faserstoff-Technik, Dresden 1999, 5.1 – 5.16
 114. Scallan, A. M.; Carles, J. E.: The correlation of the water retention value with the fibre saturation point. Svensk Papperstidn. **17** (1972), 699-703
 115. McKee, R. C.: Effect of Repulping on Sheet Properties and Fiber Characteristics. Paper Trade J. **155 I** (1971), Nr. 21, 34-40
 116. Bovin, A.; Hartler, N.; Teder, A.: Changes in pulp quality due to repeated papermaking. Paper Technol. **14** (1973), Nr. 10, 261-264
 117. Yamagishi, Y.; Oye, R.: Influence of recycling on wood pulp fibers – Changes in properties of wood pulp fibers with recycling. Japan Tappi **35** (1981), No. 9, 33-43

-
118. Chatterjee, A.; Roy, D. N.: Effect on recycling on strength, optical and surface properties of handsheets. 78th Ann. Mtg., Tech. Sect., CPPA 1992, A277-A282
 119. Howard, R. C.; Bichard, W.: The basic Effects of Recycling on Pulp Properties. J. Pulp Paper Sci. **18** (1992), No. 4, J151-J159
 120. Williams, J. C.: Retaining the strength of secondary fibers with alkaline calcium carbonate fillers. Paper Trade J. **164** (1980), No. 11, 33-34
 121. Styan, G. E.: Impact of North American timber supply on innovation in paper technology. Paper Trade J. **164** (1980), No. 10, 25-29
 122. Katz, J. R.: The laws of swelling. I. The swelling in water without complications. J. Chem. Soc. 112 (1917), 245-247
 123. Cameron, E. P.: Effect of ovendrying on strength of test sheets. Pulp Paper Mag. Can. **22** (1924), 448-452
 124. Lyne, L. M.; Gallay, W.: The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibers and paper strength. Tappi **33** (1950), No. 9, 429-435
 125. Wilhelmsson, B.; Stenström, Siehe; Nilsson, L.; Krook, R.; Persson, H.; Wimmerstedt, R.: Modeling multicylinder paper drying – validation of a new simulation program. Tappi J. **79** (1996), Nr. 4, 157-166
 126. Rácz, I.; Borsa, J.: Swelling of carboxymethylated cellulose fibres. Cellulose **4** (1997), 293-303
 127. Koci, J.; Pechan, Z.: Darstellung und Eigenschaften der Cellulose-Ionenaustauscher. In.: Säulenchromatographie an Cellulose-Ionenaustauschern (Hrg.: Rybák, M.; Brada, Z.; Hais, I.M), VEB Gustav Fischer Verlag Jena 1966, 51-104
 128. Scallan, A. M.; Grignon, J.: The effect of cations on pulp and paper properties. Svensk Papperstidn **82** (1979), No. 2, 40-47
 129. Ott, Th.: Untersuchungen zur heterogenen Kationisierung von Cellulosefasern sowie zur Charakterisierung und Anwendung kationischer Zellstoffe. Dissertation, TH Darmstadt **1997**

-
130. Käufer, M.: Kationisierung von Zellstofffasern – Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion und zur praktischen Anwendung. Dissertation, TH Darmstadt **1982**
 131. Didwania, H. P.: The Mechanism of Strength Increases in Paper on Hydroxyethylation of Fibers. Tappi **52** (1969), No. 8, 1511-1517
 132. Spadaro, J. J.; Janssen, H. J.; Vix, H. L. E.; Simons, F. L.: Chemical Modification of Cotton Linters for Papermaking. Tappi **41** (1958), No. 11, 674-679
 133. Ermittlung der Formbestandteile von Faserstoffen. In: Becker, H.; Zerler, D.: Faserstoff-Prüfungen im Naßlabor. Schriftenreihe der Papiermacherschule, Band 15, 1. Auflage. Papiermacherschule Gernsbach 1995, Kap. 8
 134. Gallay, W.: The interdependence of paper properties. In: The formation and structure of paper, Volume 1 (Ed.: Bolam, F.), BPBMA Symposium Transactions, Oxford, **1961**, 491-535
 135. Hoffmann Jacobsen, P. M.: New method of determining the strength of chemical pulp. Paper Trade J. **81** (1925), Nr. 22, 52-53
 136. Wink, W. A.; Van Eperen, R. H.: The development of an improved zero-span tensile test. Tappi **45** (1962), Nr. 1, 10-24
 137. Van den Akker, J. A.; Jentzen, C. A.; Spiegelberg, H. L.: Effects on individual fibres of drying under tension. In: Consolidation of the Paper Web: BPBMA Symposium Transactions, Tech. Sect., Cambridge 1965, edited by F. Bolam, London 1966, 477-506
 138. Hardacker, K. W.: Effects of loading rate, span and beating on individual wood fiber tensile properties. In: The Physics and Chemistry of Wood Pulp Fibres, Atlanta 1969, Tappi Stap No. 8, Tappi Press 1970, 201-216
 139. Cowan, W. F.: Rapid testing of fibre quality in machine-made paper. Pulp Paper Can. **91** (1990), Nr. 2, T57-T60
 140. Seth, R. S.: Zero-span tensile strength of papermaking fibres. 85th Annual meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada 1999, A161-A173
 141. Gurnagul, N.; Page, D. H.: The authors` response. Tappi J. **73** (1990), Nr. 5, 16

-
142. De Grâce, J. H.; Page, D. H.: The extensional behaviour of commercial softwood bleached kraft pulps. *Tappi* **59** (1976), Nr. 7, 98-101
 143. MacLeod, J. M.; Pelletier, L. J.: Basket cases: kraft pulps inside digesters. *Tappi J.* **70** (1987), Nr. 11, 47-53
 144. Seth, R. S.; Francis, D. W.; Bennington, C. P. J.: The effect of mechanical treatment during medium stock concentration fluidization on pulp properties. *Appita* **46** (1993), Nr. 1, 54-58
 145. Ingmanson, W. L.; Thode, E. F.: Factors contributing to the strength of a sheet of paper. II. Relative bonded area. *Tappi* **42** (1959), 83-93
 146. Stone, J. E.; Nickerson, L. F.: A dynamic nitrogen adsorption method for surface area measurements. *Pulp Paper Mag. Canada* **64** (1963), Nr. 3, T155-T161
 147. Haselton, W. R.: Gas adsorption by wood, pulp and paper. II. The application of gas adsorption techniques to the study of the area and structure of pulps and the unbonded and bonded area of paper. *Tappi* **38** (1955), 716-723
 148. Parsons, S. R.: Optical characteristics of paper as a function of fiber classification. *Paper Trade J.* **115** (1942), Nr. 25, 34-42
 149. Ratliff, F. T.: The possible correlation between hemicelluloses and the physical properties of bleached craft pulps. *Tappi* **32** (1949), 357-367
 150. Keeny, F. C.: Physical properties of slash pine semichemical kraft pulp and of its fully chlorinated component. *Tappi* **35** (1952), 555-563
 151. Braaten, K. R.: Fibre and fibril properties versus light scattering coefficient and surface smoothness for mechanical pulp. 84th Annual Meeting, Technical Section CPPA, 1998, B225-B229
 152. Jayme, G.; Froundjian, D.: Über die Messung der Hydrophilie von Zellstoffen. *Cellulosechemie* **18** (1940), Nr. 1, 9-12
 153. Walecka, J. A.: An Investigation of Low Degree of Substitution Carboxymethylcelluloses. *Tappi J.* **39** (1956), 458-463

-
154. Harpham, J. A.; Reid, A. R.; Turner, H. W.: The Fine Properties of Cotton Linters. II. The Improvement of the Paper Properties of Second Cut Linters by Chemical Modification. Tappi J. **41** (1958), Nr. 11, 629-631
 155. Ward, K.: Chemical Modification of Papermaking Pulps. Tappi J. **43** (1960), Nr. 1, 54-59
 156. Pauler, N.: Optische Papiereigenschaften. AB Lorentzen & Wettre, Kista (Schweden), 1998
 157. Zellcheming-Merkblatt IV/33/57: Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen, 1957
 158. Jayme, G.; Ghoneim, A. F.; Krüger, H.: Verbesserte Messung des Wasserrückhaltevermögens hochgemahlener Zellstoffe. Das Papier **12** (1958), Nr. 5/6, 90-92
 159. DIN EN 25264-3: Zellstoff; Labormahlung. Teil 3: Jokro-Mühle-Verfahren, 09. 1994
 160. Zellcheming-Merkblatt V/7/61: Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen. G. Prüfung des Entwässerungsverhaltens. I. Schopper-Riegler-Wert, °SR (Mahlgrad). II. Entwässerungsdauer mit dem Schopper-Riegler-Gerät, sec. SR. Entwässerungsdauer mit dem Rapid-Köthen-Gerät, sec. RK, 07. 1961
 161. DIN 54358 - 01 - A: Prüfung von Zellstoff: Herstellung von Laborblättern für physikalische Prüfungen. Rapid-Köthen-Verfahren, 02. 1981
 162. DIN 53105 - Teil 1: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der mittleren Dicke von Einzelblättern, der Rohdichte und des spezifischen Volumens, 12. 1977
 163. DIN 53 112 Teil 1: Prüfung von Papier und Pappe; Zugversuch an klimatisierten Proben, 09. 1991
 164. DIN 53 113: Prüfung von Papier; Berstprüfung, 06. 1990
 165. ISO 5626: Papier; Bestimmung der Falt(ungs)beständigkeit, 12. 1978
 166. DIN 53 115: Prüfung von Papier; Weiterreißprüfung nach Brecht - Imset, 12. 97

167. Tappi Test Method T 231 cm-96: Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile), 1996
168. Tappi Test Method T 452 om-92: Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457 nm), 1992
169. DIN 53146 - 79: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der Opazität, 03. 1977
170. DIN 54500: Prüfung von Papier; Bestimmung der dichtebezogenen Lichtstreu- und Lichtabsorptionskoeffizienten von Faserstoffen und Papieren, 04. 1996
171. DIN 5033: Farbmessung. Teil 9: Weißstandard für Farbmessung und Photometrie, März 1982
172. Tappi Test Method T 271 om-98: Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light, 1998

Lebenslauf

Persönliches:

Name: Johann Weigert
Geburtsdatum: 16. 07. 1969
Geburtsort: Tschinadiewo / Ukraine
Familienstand: ledig

Ausbildung:

1976 – 1980: Grund- und Hauptschule Biblis
1980 – 1989: Goethe-Gymnasium Bensheim

WS 1989 – SS 1996 Chemiestudium an der Technischen Hochschule
Darmstadt

WS 1993 Diplom-Ingenieur – Vorexamen

SS 1995 Diplom-Ingenieur – Hauptprüfung

Oktober 1995 –

Mai 1996 Diplomarbeit

Thema: Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von
Naßfestmitteln auf Polyisocyanatbasis

Seit Juni 1996: Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsarbeit bei
Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare
Chemie (Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe) der
Technischen Universität Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, im Mai 1999